

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 22 日 (22.07.2004)

PCT

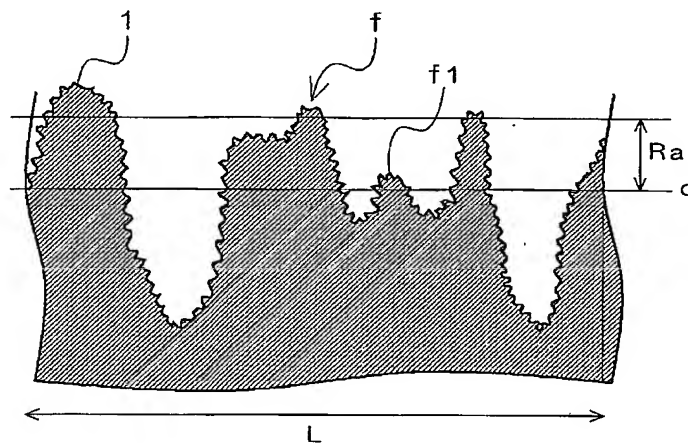
(10) 国際公開番号
WO 2004/061229 A1

- (51) 国際特許分類: D21H 19/20, 23/48, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).
C09D 147/00, C08F 236/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016447
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 22 日 (22.12.2003) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 座間 義明 (ZAMA, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 一聡 (ITO, Kazuaki) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 松井 尚 (MATSUI, Hisashi) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 松田 信弘 (MAT-SUDA, Nobuhiro) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 樋口 篤 (HIGUCHI, Atsushi) [JP/JP]; 〒104-8410 東京
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-374767 2002 年 12 月 25 日 (25.12.2002) JP
特願 2002-377666 2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002) JP
特願 2003-104039 2003 年 4 月 8 日 (08.04.2003) JP
特願 2003-107074 2003 年 4 月 10 日 (10.04.2003) JP

(続葉有)

(54) Title: COPOLYMER LATEX FOR NONCONTACT COATING AND COMPOSITION COMPRISING THE SAME, AND COATED PAPER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 非接触型塗工用共重合体ラテックス及びそれを含む組成物並びに塗工紙及びその製造方法



(57) Abstract: A copolymer latex for noncontact coating which is produced by the emulsion polymerization of a monomer composition comprising 23 to 58 mass % of an aliphatic conjugated diene monomer, 0.1 to 7 mass % of an ethylenically unsaturated carboxylic acid, 5 to 40 mass % of a vinyl cyanide compound and 0 to 71.9 mass % of another monomer capable of copolymerizing with above monomers (provided that the total amount of monomers is 100 mass %), and contains polymer particles having an average particle diameter of 50 nm to 150 nm; and a composition for paper coating comprising the latex, a pigment and the like. The composition is suitable for use in noncontact coating such as curtain flow coating and spraying, and can be used for producing a coated paper being excellent in surface strength, printing gloss and the like with good operating characteristics.

(57) 要約: 本発明の非接触型塗工用共重合体ラテックスは、脂肪族共役ジエン系単量体23～58質量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体0.1～7質量%、シアン化ビニル化合物5～40質量%並びにこれらの単量体と共重合可能な他の単量体0～71.9質量%(但し、単量体の合計量は100

(続葉有)



都 中央区 築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社
内 Tokyo (JP). 石川 理 (ISHIKAWA, Osamu) [JP/JP];
〒104-8410 東京都 中央区 築地五丁目 6 番 1 0 号
J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小島 清路 (KOJIMA, Seiji); 〒456-0031 愛知
県 名古屋市 熱田区 神宮三丁目 7 番 2 6 号 熱田大同
生命ビル 2 階 Aichi (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受
領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

質量%である。)からなる単量体を乳化重合して得られ、このラテックスに含まれる重合体粒子の平均粒子径が
50nm~150nmである。このラテックス、顔料等を含む紙塗工用組成物は、カーテンコーター、スプレー等の非接触型
の塗工方法に好適であり、良好な操作性により優れた表面強度、印刷光沢等を有する塗工紙を得ることができる。

明細書

非接触型塗工用共重合体ラテックス及びそれを含む組成物並びに塗工紙及びその製造方法

5

技術分野

本発明は、非接触型塗工用共重合体ラテックス及びそれを含む組成物並びに塗工紙及びその製造方法に関し、更に詳しくは、カーテン塗工、スプレー塗工等の非接触型の塗工方法により好適であり、優れた表面強度、耐水強度、印刷光沢を備える塗工紙とすることができる共重合体ラテックス及びそれを含む組成物、並びに、この組成物を用い良好な操作性で得られる塗工紙及びその製造方法に関する。

10

本発明の塗工紙は、紙業分野、印刷分野等において広く用いることができる。また、本発明は、オフセット印刷用紙（高速オフセット印刷用紙等）、グラビア印刷用紙、凸版印刷用紙、インクジェット紙、電子写真用紙、美術書用紙、雑誌表紙用紙、書籍の口絵用紙、ポスター用紙、カタログ用紙、カレンダー用紙、パンフレット用紙、雑誌本文用紙、雑誌カラーページ用紙、チラシ用紙、絵葉書用紙、カード用紙等に用いることができる。

15

20 背景技術

一般に、紙の外観や印刷適性を改良するために、カオリン、炭酸カルシウム等の白色顔料及び水性バインダーを主成分とする塗工液（紙塗工用組成物）を塗工した塗工紙が製造されている。近年、雑誌のビジュアル化や新聞の折り込み広告、チラシ等の増加により、塗工紙の生産量は大きく増加してきた。これらの塗工紙は、今日、主にブレードコーター、ゲートロールコーター、メータリングサイズプレスで塗工され製造されている。

25

このような塗工紙を製造するにあたっては、特にコスト面から少ない塗工量でいかに塗工原紙を良好に被覆するかが大きな課題となる。被覆性を良好にするためには、塗工原紙への押し込みが少なく、塗工層を嵩高にすることが肝要である

。しかし、上記のような塗工機で製造した場合、その機構上、塗工液は、かなり塗工原紙に押し込まれ、塗工層は嵩高くはなりにくいという問題がある。

一方、カーテン塗工やスプレー塗工のような、いわゆる非接触型の塗工方式の場合、塗工液は塗工原紙に押し込まれることはなく、また、塗工層は嵩高になることが知られている。カーテン塗工やスプレー塗工は、非接触型の塗工方式であるので、紙へのストレスがかからず、高速塗工を行っても紙切れが生じにくく、坪量が低く薄い原紙や、填料が多く強度の小さい原紙でも塗工が可能である。かかる観点から、塗工方法としてカーテン塗工等の非接触型の塗工方法を用いることにより、塗工紙を製造することが検討されている。しかし、未だ、カーテン塗工及びスプレー塗工は、一般的には塗工紙の製造に用いられていない。その主な理由は次のようなものである。

上記のような非接触型塗工の場合、塗工層が嵩高になる反面、例えばブレード塗工の場合に比べて、(1) 塗工層の強度が弱くなる、(2) 空隙の多い塗工層構造となるため、過度のインク吸収が生じて十分な印刷光沢が得られない等の問題を生じる。これらを防ぐための手段として、バインダーを多く使用することが考えられるが、大変なコスト高となるため好ましくない。

塗工層の強度を強くするためには、ガラス転移点 (T_g) の低い SBR ラテックスを用いることが先ず考えられるが、このような性質のラテックスを使用すると、オフセット印刷に不可欠な耐水強度が低下する、印刷光沢の発現性が低下する、そして、塗工時の操作性が悪化する等の問題が生じる。また、このようなラテックスを用い、カーテンコーターで塗工する場合、塗工液の吐出口であるリップが閉塞してしまうと、その部分だけ塗布量が少なくなってしまう塗工欠陥を生じる。更に、カーテン割れを生じて未塗工部分を発生させてしまうこともある。従って、 T_g の低い粘着性の強いラテックスを使用した場合はこのようなトラブルを起こす危険性が高く、これを防ぐために、例えば、特開平 7-119088 号公報には、 T_g が -10°C 以上のラテックスを使用する技術が開示されている。この技術の場合、塗工原紙に対する十分な接着強度が得られず、また、塗工層の強度も弱くなり、ピッキング等の印刷適性が劣る結果となる。尚、このようなラテックスを用いた場合は、スプレー塗工においても、ノズルを閉塞させるとい

う点では上記カーテン塗工と同様である。

次の理由としては、高速塗工が困難なことである。例えば、一般的なブレード塗工に匹敵する塗工速度でカーテン塗工を行った場合、塗工速度が速いためカーテン膜は激しいシエアを受けながら引き延ばされる。この際、塗工液の高速流動性が不良であると、塗工液が十分に延び広がることができないために、連続した塗工層が形成できなくなる。

高速塗工が困難である他の理由としては、パドリングによる塗工不良も挙げられる。パドリングとは、流下する塗工液と塗工原紙との接触点近傍に塗工液の遊離（大小の液滴）が発生するものである。パドリングを生じると波紋様の塗工不良を生じ、その部位は全て損紙となり、甚大な損害をもたらす。それと共に、紙切れの発生や汚れの発生等が起こりやすく、生産効率及び作業性の面での被害も大きい。このパドリングは塗工液の粘度が低いほど、また、塗工速度が大きいほど生じ易い。塗工液の粘度を高くすればパドリングは低減できるが、良好なカーテン膜が形成され難く、形成されたとしても塗工原紙上で良好な延び及び広がり
10
15
20
25
が得られ難い。このため、逆に上記の塗工欠陥（塗工欠点及び塗工不良等）を生じ易くなる等、品質を低下させる原因となる。また、塗工速度を小さくしても低減できるが上記と同様に生産性も同時に低下することとなる。このような課題に対して、特開平5-154435号公報では、塗工液のレイノルズ数を所定範囲とすることで改善を試みている。しかし、更に、高い生産性及び品質が求められている。

また、カーテン塗工では、上記のように、塗工液の塗工原紙への押し込みが少ないため、塗工液の表面張力が十分低く、流動性も良好でないと、塗工原紙の表面を迅速且つ十分に濡らすことができない。そして、塗工原紙の表面が十分に濡れないと、表面形状の影響を受けて、塗工紙表面に塗工欠点（塗工紙表面において、顔料が塗工されていない微小な空孔）が生じる。得られた塗工紙に塗工欠点があると、白紙面感ムラや印刷ムラ等を引き起こすので好ましくない。塗工欠点は、塗工速度を遅くすれば低減することができるが、生産性を損ない好ましくない。また、塗工液の固形分濃度を低くしても、塗工欠点を低減することができるが、乾燥負荷が増大し、乾燥設備の投資が膨大になるので好ましくない。更に、

各種の濡れ剤を用いて塗工欠点を改善することも検討されているが、未だ濡れ性が十分なものは見出されていない。

更に、スプレー塗工の場合には、塗工原理上、塗工液は細かなミストとして高圧でノズルから噴出される。この際、塗工液の高速流動性が不良であると、ノズル先端から良好に噴出されなくなるために、やはり良好な塗工ができない。

従って、これらの非接触塗工において、例えば、ブレード塗工に匹敵するような高速の塗工速度で、良好な印刷適性が得られ、操業性の良好な、新たなラテックス、新たな塗工液（紙塗工用組成物）処方、新たな塗工紙の製造方法が求められている。

発明の開示

本発明の目的は、カーテン塗工、スプレー塗工等の非接触型の塗工方法によって塗工紙を製造するに際し、バインダー所用量の増加、印刷光沢の低下の問題を解決し、しかも、操業性及び作業性が良好な紙塗工用組成物とそれに使用する共重合体ラテックスを提供することにある。

特に、本発明の目的は、生産性良く（高速塗工性及び高固形分）カーテン塗工でき、優れた品質（低塗工欠陥、良被覆性及び良紙面感）の塗工紙が得られる紙塗工用組成物を提供することにある。また、この紙塗工用組成物が塗工され、優れた品質の塗工紙を提供することを目的とする。更に、この紙塗工用組成物を用い、優れた品質の塗工紙を、カーテン塗工により生産性良く製造できる製造方法を提供することにある。

また、カーテンコーターで塗工紙を製造する場合に、生産性に優れ、塗工欠点が少なく、白紙光沢発現性、印刷光沢発現性等の諸性質に優れた顔料塗工紙の製造方法及びかかる優れた諸性質をバランスよく備える顔料塗工紙を提供することを目的とする。

本発明者らは、かかる現状に鑑み、鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

本発明は、上記目的を達成するものであり、以下に挙げられる。

1. 脂肪族共役ジエン系単量体（a）23～58質量%、エチレン系不飽和カル

ボン酸単量体 (b) 0.1~7質量%、シアニ化ビニル化合物 (c) 5~40質量%並びに上記単量体 (a)、(b) 及び (c) と共重合可能な他の単量体 (d) 0~71.9質量% (但し、単量体 (a)、(b)、(c) 及び (d) の合計量は100質量%である。) からなる単量体を乳化重合して得られる共重合体ラテックスであって、このラテックスに含まれる重合体粒子の平均粒子径が50nm~150nmであることを特徴とする非接触型塗工用共重合体ラテックス。

2. 脂肪族共役ジエン系単量体 (a) 20~80質量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体 (b) 0.5~10質量%及びこれら単量体と共重合可能な他の単量体 (d) 20~79.5質量% (但し、単量体 (a)、(b) 及び (d) の合計量は100質量%である。) からなる単量体を共重合して得られる共重合体ラテックスであって、共重合体が-100~50℃の範囲に少なくとも2つのガラス転移点を有し、且つ、示差走査熱量計によって得られる示差熱量曲線において、転移領域の最低温度T1と最高温度T2との差 ΔT が5℃以上であることを特徴とする非接触型塗工用共重合体ラテックス。

3. 上記共重合体は、〔P1〕脂肪族共役ジエン系単量体 (a1) 25~100質量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体 (b1) 0~10質量%並びに上記単量体 (a1) 及び (b1) と共重合可能な他の単量体 (d1) 0~75質量% (但し、単量体 (a1)、(b1) 及び (d1) の合計量は100質量%である。) からなる単量体 (m1) を重合して得られ、且つ、ガラス転移点が-100~0℃の範囲にある共重合体部分と、〔P2〕脂肪族共役ジエン系単量体 (a2) 10~60質量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体 (b2) 0.5~30質量%並びに上記単量体 (a2) 及び (b2) と共重合可能な他の単量体 (d2) 10~89.5質量% (但し、単量体 (a2)、(b2) 及び (d2) の合計量は100質量%である。) からなる単量体 (m2) を重合して得られ、且つ、ガラス転移点が-20~50℃の範囲にある共重合体部分と、からなる上記2に記載の非接触型塗工用共重合体ラテックス。

4. 粘度が50~1500mPa・sであり、且つ、表面寿命10msにおける動的表面張力値が25~65mN/mであることを特徴とする非接触型紙塗工用組成物。

5. 更に、粒子径が $2\mu\text{m}$ 未満の成分を95～99質量%含有する微粒クレーと、粒子径が $2\mu\text{m}$ 未満の成分を80～89質量%含有する高アスペクトクレーとを含み、上記微粒クレー及び上記高アスペクトクレーの含有割合が $1/3\sim 5/1$ であり、且つ、全体を100質量%とした場合に、上記微粒クレー及び上記高アスペクトクレーを合計で40質量%以上含有する顔料と、共重合体ラテックスと、
5 湿潤剤とを含有し、この顔料全量を100質量部とした場合に、上記共重合体ラテックスの固形分含有量は5～30質量部、且つ、上記湿潤剤の含有量は0.01～2質量部である上記4に記載の非接触型紙塗工用組成物。
6. 上記共重合体ラテックスは、脂肪族共役ジエン系単量体(a)30～60質量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体(b)0.1～7質量%並びに上記単量体(a)及び(b)と共重合可能な他の単量体(d)33～69.9質量%
10 (但し、単量体(a)、(b)及び(d)の合計量は100質量%である。)を乳化重合して得られたものである上記5に記載の非接触型紙塗工用組成物。
7. 非接触塗工法により、上記1乃至3のいずれかに記載の非接触型塗工用共重合体ラテックスを含む非接触型紙塗工用組成物、又は、上記4乃至6のいずれかに記載の非接触型紙塗工用組成物を、塗工原紙の表面に塗工速度600～2800m/分で塗工する塗工工程と、塗膜を乾燥させる乾燥工程とを備えることを特徴とする塗工紙の製造方法。
15
8. 塗工原紙の表面に、非接触塗工法により、顔料を含む非接触型紙塗工用組成物を塗工する工程を備える塗工紙の製造方法であって、
20 上記塗工原紙は、空間周波数25(1/mm)以下の周波数領域の中心線平均粗さが $3\mu\text{m}$ 以下であり、且つ、空間周波数25(1/mm)以上の周波数領域の中心線平均粗さが $0.2\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする塗工紙の製造方法。
9. 塗工速度が600～2800m/分である上記8に記載の塗工紙の製造方法。
25
10. 上記非接触型紙塗工用組成物は、更に共重合体ラテックスと、湿潤剤とを含有し、上記顔料全量を100質量部とした場合、上記共重合体ラテックスの固形分含有量は5～30質量部、上記湿潤剤の含有量は0.01～2質量部である上記8又は9に記載の塗工紙の製造方法。
11. 上記顔料は、粒子径が $2\mu\text{m}$ 未満の成分を95～99質量%含有する微粒

クレーと、粒子径が2 μ m未満の成分を80～89質量%含有する高アスペクトクレーと、その他の顔料とからなり、

上記微粒クレー及び上記高アスペクトクレーの含有割合が1/3～5/1であり、且つ、上記顔料全体を100質量%とした場合に、上記その他の顔料の含有量が60質量%以下である上記8乃至10のいずれかに記載の塗工紙の製造方法。

12. 上記非接触塗工法は、カーテン塗工及びスプレー塗工から選ばれる方法である上記7乃至11のいずれかに記載の塗工紙の製造方法。

13. 上記7乃至12のいずれかに記載の製造方法により得られたことを特徴とする塗工紙。

図面の簡単な説明

第1図は、塗工原紙の表面付近の概略断面拡大図である。

第2図は、中心線平均粗さの説明のための概略断面拡大図である。

発明の実施の形態

以下、本発明を、非接触型塗工用共重合体ラテックス、非接触型紙塗工用組成物、塗工紙の製造方法の順に詳しく説明する。

本発明の第1の非接触型塗工用共重合体ラテックスは、脂肪族共役ジエン系単量体(a) 23～58質量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体(b) 0.1～7質量%、シアン化ビニル化合物(c) 5～40質量%並びに上記単量体(a)、(b)及び(c)と共重合可能な他の単量体(d) 0～71.9質量%(但し、単量体(a)、(b)、(c)及び(d)の合計量は100質量%である。)からなる単量体を乳化重合して得られる共重合体ラテックスであって、このラテックスに含まれる重合体粒子の平均粒子径が50～150 nmであることを特徴とする。

上記脂肪族共役ジエン系単量体(a)としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、クロロプレン等が挙げられる。これらのうち、1,3-ブタジエンが好ましい。また、これらの化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。この脂肪族共役ジエン系

単量体 (a) を用いることによって、得られる共重合体に適度な柔軟性と伸びを与え、耐衝撃性を有する塗工紙とすることができる。

上記脂肪族共役ジエン系単量体 (a) の使用量は、全単量体に対して 23～58 質量%であり、好ましくは 30～50 質量%、更に好ましくは 38～48 質量%である。この脂肪族共役ジエン系単量体 (a) の使用量が 23 質量%未満では、共重合体が硬くなり過ぎ、接着強度が発現されにくい傾向にある。特に、カーテン塗工方式やスプレー塗工方式といった非接触塗工方式の場合には、塗工原紙への紙塗工用組成物の押し込みが為されないためにアンカー効果が小さくなり、共重合体が十分な接着強度を持たない場合には、得られる塗工紙の強度の低下が著しい。

一方、上記脂肪族共役ジエン系単量体 (a) の使用量が 58 質量%を超えると、粘着性が高くなり過ぎて、汚れが発生する等、操作性が悪化することがある。また、この共重合体ラテックスを含む組成物により得られる塗工紙の耐水強度や印刷光沢も低下する。

上記エチレン系不飽和カルボン酸単量体 (b) としては、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ジカルボン酸のハーフエステル等が挙げられる。これらのカルボン酸は、炭素数が 4～7 の範囲にあるものが好ましい。

上記モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等が挙げられる。上記ジカルボン酸としては、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸等が挙げられる。また、ジカルボン酸のハーフエステルとしては、フマル酸メチル、マレイン酸エチル、イタコン酸エチル等が挙げられる。尚、水系媒体中においてジカルボン酸を形成するカルボン酸無水物を用いることもできる。

これらのカルボン酸は、1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

上記エチレン系不飽和カルボン酸単量体 (b) の使用量は、全単量体に対して 0.1～7 質量%であり、好ましくは 0.3～5 質量%であり、更に好ましくは 0.5～3.5 質量%である。このエチレン系不飽和カルボン酸単量体 (b) の使用量が 0.1 質量%未満では、重合時のラテックスの安定性が悪く、多量の凝固物が発生することがある。一方、上記エチレン系不飽和カルボン酸単量体

(b)の使用量が7質量%を超えると、塗工液粘度が高くなりすぎ塗工に支障をきたすことがある。

また、上記シアン化ビニル化合物(c)としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ

5

て用いることができる。

上記シアン化ビニル化合物(c)の使用量は、全単量体に対して5～40質量%であり、好ましくは10～35質量%、更に好ましくは10～30質量%である。このシアン化ビニル化合物(c)の使用量が5質量%未満では、共重合体へのインク溶剤の吸収が十分に抑制されないため、非接触塗工方式で得られる塗工層の特徴である空隙の多い塗工層構造において、インクの過度の吸収を抑制することができず、十分な印刷光沢が得られない。一方、上記シアン化ビニル化合物(c)の使用量が40質量%を超えると、得られる塗工紙において、極端な耐水強度の低下を招き、また、塗工紙の退色(経時的に生じる黄ばみ)が進行しやすくなる。

10

上記単量体(d)としては、上記単量体(a)、(b)及び(c)と共重合可能なものであれば特に限定されず、例えば、芳香族ビニル化合物、アルキル(メタ)アクリレート、アクリルアミド系化合物、N-メチロールアクリルアミド、酢酸ビニル等が挙げられる。これらの化合物を用い、上記単量体(a)、(b)、(c)及び(d)の使用割合を変化させることによって、目的に応じた適度なガラス転移温度を有する共重合体を得ることができる。

15

20

上記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン等が挙げられる。これらのうち、スチレンが特に好ましい。

25

上記アルキル(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-シアノエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのうち、メチルメタア

クリレートが特に好ましい。

また、上記アクリルアミド系化合物としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

- 5 これら各単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。上記単量体（d）の使用量は、全単量体に対して0～71.9質量%であり、好ましくは10～60質量%、更に好ましくは20～50質量%である。

上記単量体を乳化重合するに際しては、通常、水性媒体中で乳化剤、重合開始剤、分子量調節剤等を用いる。

- 10 上記乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を用いることができ、これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

- 15 アニオン性界面活性剤としては、高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、ポリエチレングリコールアルキルエーテルの硫酸エステル等が挙げられる。

ノニオン性界面活性剤としては、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型、アルキルフェニルエーテル型等が用いられる。

- 20 また、両性界面活性剤としては、アニオン部分としてカルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、燐酸エステル塩を、カチオン部分としてはアミン塩、第4級アンモニウム塩を持つものが挙げられ、具体的にはラウリルベタイン、ステアリルベタイン等のベタイン類、ラウリル-β-アラニン、ステアリル-β-アラニン、ラウリルジ（アミノエチル）グリシン、オクチルジ（アミノエチル）グリシン等のアミノ酸タイプのもの等が挙げられる。

- 25 上記重合開始剤としては、水溶性重合開始剤、油溶性重合開始剤、これらと還元剤とを併存させるレドックス系重合開始剤等が挙げられる。水溶性重合開始剤としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。油溶性重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、ラウリルパーオキシド、2, 2'-アゾビスイソブチルニトリル等が挙げられる。これらの水溶性重合開始剤及び油溶性重合開始剤は、それぞれ、1種単独であるいは2種以上を組み

合わせて用いることができる。

また、レドックス系重合開始剤に用いる還元剤としては、エルソルビン酸（その塩を含む）、アスコルビン酸（その塩を含む）、糖類、亜硫酸水素塩、チオ硫酸水素塩、メルカプタン等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

上記分子量調節剤としては、クロロホルム、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類、 n -ヘキシルメルカプタン、 n -オクチルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸等のメルカプタン類、ジメチルキサントゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルファイド等のキサントゲン類、ターピノーレン、 α -メチルスチレンジアマー、1,1-ジフェニルエチレン等通常の乳化重合で使用可能なものを全て使用できる。

その他、キレート化剤、無機電解質等を乳化重合の際に用いることができ、公知のものが使用できる。

本発明の共重合体ラテックスに含まれる重合体粒子の平均粒子径は50～150 nmであり、好ましくは55～130 nm、より好ましくは60～110 nm、更に好ましくは70～100 nmである。平均粒子径が150 nmを超える重合体粒子を含む共重合体ラテックスを用いた場合、紙塗工用組成物の高速流動性が低下し、一般的なブレード塗工に匹敵する高速の塗工速度でカーテン塗工を行った場合、カーテン膜が激しいシエアを受けながら引き延ばされるため、塗工液（紙塗工用組成物）が十分に延び広がることができず、連続した塗工層が形成できなくなる。また、重合体粒子の平均粒子径が50 nm未満であると、塗工液の流動性は改良されず、得られる塗工紙の白紙光沢やインキ転移性が著しく低下する。そして、50 nmより小さくしても塗工液の流動性は改善されない。

尚、上記共重合体ラテックスに含まれる重合体粒子の平均粒子径を、上記範囲にするためには、乳化剤の種類と使用量、重合開始剤の種類と使用量、極性基を有する単量体の種類と使用量、モノマー濃度、重合温度等で調整することができる。好ましい調整方法としては、乳化剤の使用量を増量する方法が挙げられる。

乳化重合の際の重合方法としては、単量体の一部を重合した後、その残りを連続的に又は断続的に添加する方法、あるいは、単量体を重合のはじめから連続的

に添加する方法等が挙げられる。

重合温度は、通常、20～85℃、好ましくは25～80℃である。重合時間は、通常10～30時間である。

5 本発明の第1の非接触型塗工用共重合体ラテックスは、上記単量体(a)、(b)、(c)及び(d)を乳化重合してなるものであるが、これらの各単量体の好ましい重合割合の組み合わせは以下の通りである。即ち、全単量体を100質量%とすると、 $(a)/(b)/(c)/(d) = 30 \sim 50 \text{ 質量\%} / 0.3 \sim 5 \text{ 質量\%} / 10 \sim 35 \text{ 質量\%} / 10 \sim 59.7 \text{ 質量\%}$ であることが好ましく、更に、 $38 \sim 48 \text{ 質量\%} / 0.5 \sim 3.5 \text{ 質量\%} / 10 \sim 35 \text{ 質量\%} / 13.5 \sim 51.5 \text{ 質量\%}$ であることがより好ましい。尚、上記単量体(c)の使用量を100～35質量%とし、得られる重合体粒子の平均粒子径が50～150nm、好ましくは55～110nmである場合には、このラテックスを含む紙塗工用組成物により、ドライピック強度、ウェットピック強度及び印刷光沢に特に優れた塗工紙を得ることができる。

15 本発明の第2の非接触型塗工用共重合体ラテックスは、脂肪族共役ジエン系単量体(a) 20～80質量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体(b) 0.5～10質量%及びこれら単量体と共重合可能な他の単量体(d) 20～79.5質量%(但し、単量体(a)、(b)及び(d)の合計量は100質量%である。)からなる単量体を共重合して得られ、共重合体が-100～50℃の範囲に
20 少なくとも2つのガラス転移点を有し、且つ、示差走査熱量計によって得られる示差熱量曲線において、転移領域の最低温度T1と最高温度T2との差ΔTが5℃以上であることを特徴とする。

上記脂肪族共役ジエン系単量体(a)及びエチレン系不飽和カルボン酸単量体(b)としては、上記第1の非接触型塗工用共重合体ラテックスの説明において
25 例示したものをを用いることができる。

上記脂肪族共役ジエン系単量体(a)の使用量は、全単量体に対して20～80質量%であり、好ましくは25～75質量%、更に好ましくは35～60質量%である。この脂肪族共役ジエン系単量体(a)の使用量が20質量%未満であると、共重合体が硬くなり過ぎ、接着強度が低下することがある。一方、上記脂

肪族共役ジエン系単量体（a）の使用量が80質量%を超えると、粘着性が高くなり、操業性が悪化する。また、この共重合体ラテックスを含む組成物により得られる塗工紙の耐水強度や印刷光沢も悪化する。

5 また、上記エチレン系不飽和カルボン酸単量体（b）の使用量は、全単量体に対して0.5～10質量%であり、好ましくは0.8～8質量%、更に好ましくは1～5質量%である。このエチレン系不飽和カルボン酸単量体（b）の使用量が0.5質量%未満では、重合時のラテックスの安定性が悪く、多量の凝固物が発生することがある。一方、上記エチレン系不飽和カルボン酸単量体（b）の使用量が10質量%を超えると、塗工液粘度が高くなりすぎ塗工に支障をきたすことがある。

10 上記単量体（d）としては、上記単量体（a）及び（b）と共重合可能なものであれば特に限定されず、上記第1の非接触型塗工用共重合体ラテックスの説明において例示した、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、アルキル（メタ）アクリレート、アクリルアミド系化合物、N-メチロールアクリルアミド、酢酸ビニル等が挙げられる。これらの化合物を用い、上記単量体（a）、（b）、（c）及び（d）の使用割合を変化させることによって、目的に応じた適度なガラス転移温度を有する共重合体を得ることができる。

15 上記単量体（d）の使用量は、全単量体に対して20～79.5質量%であり、好ましくは25～74.2質量%、更に好ましくは30～60質量%である。この単量体（d）の使用量が20質量%未満では、粘着性が高くなり、操業性が悪化することがある。一方、上記単量体（d）の使用量が79.5質量%を超えると、共重合体が硬くなり過ぎ、接着強度が低下することがある。

25 本発明の第2の非接触型塗工用共重合体ラテックスは、上記単量体（a）、（b）及び（d）を好ましくは乳化重合によって得るものであるが、これらの各単量体の好ましい重合割合の組み合わせは以下の通りである。即ち、全単量体を100質量%とすると、（a）／（b）／（d）＝33～60質量％／0.8～8質量％／32～66質量％であることが好ましく、更に、38～55質量％／1～5質量％／40～61質量％であることがより好ましい。

尚、乳化重合の方法は、上記第1の非接触型塗工用共重合体ラテックスの説明

と同様とすることができる。

本発明の第2の共重合体ラテックスは、含まれる共重合体のガラス転移点が $-100 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲に少なくとも2つ存在すればよい。勿論3つ以上存在するものであってもよい。そして、その共重合体は、示差熱量曲線の転移領域における最低温度 T_1 と最高温度 T_2 との差 ΔT が 5°C 以上であり、好ましくは 8°C 以上、更に好ましくは 15°C 以上である。

上記差 ΔT が 5°C 未満であると、広範な印刷速度範囲において印刷適性を高レベルに維持することができない。それと同時に、塗工紙の表面強度及び耐衝撃性が低下し、高速印刷において受ける極めて大きな変形速度による衝撃的な変形に対して耐えられない。

また、上記最低温度 T_1 は $-100 \sim 0^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、且つ、上記最高温度 T_2 は $-20 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることが好ましく、特に、上記 T_1 は $-70 \sim -5^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、且つ、上記 T_2 は $-15 \sim 45^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることが好ましい。

尚、上記ガラス転移点が 50°C を超えると接着強度が劣り、 -100°C 未満であると粘着性が増し操作性が悪化する。また、塗工紙の耐水強度や印刷光沢も大幅に悪化する。

このように2つ以上のガラス転移点を有する共重合体を含むラテックスは、以下に示す共重合体部分〔P1〕と共重合体部分〔P2〕が同一粒子内に存在し、異相構造を形成することが好ましい。

即ち、上記共重合体部分〔P1〕は、脂肪族共役ジエン系単量体(a1) 25 \sim 100質量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体(b1) 0 \sim 10質量%並びに上記単量体(a1)及び(b1)と共重合可能な他の単量体(d1) 0 \sim 75質量%(但し、単量体(a1)、(b1)及び(d1)の合計量は100質量%である。)からなる単量体(m1)を重合して得られ、且つ、ガラス転移点が $-100 \sim 0^{\circ}\text{C}$ の範囲にある共重合体部分であり、上記共重合体部分〔P2〕は、脂肪族共役ジエン系単量体(a2) 10 \sim 60質量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体(b2) 0.5 \sim 30質量%並びに上記単量体(a2)及び(b2)と共重合可能な他の単量体(d2) 10 \sim 89.5質量%(但し、単量体(a

2)、(b 2)及び(d 2)の合計量は100質量%である。)からなる単量体(m 2)を重合して得られ、且つ、ガラス転移点が-20~50℃の範囲にある共重合体部分である。

5 上記共重合体部分〔P 1〕の形成に使用される脂肪族共役ジエン系単量体(a 1)としては、前記例示した単量体を用いることができる。この脂肪族共役ジエン系単量体(a 1)の使用量は25~100質量%であり、好ましくは35~90質量%、更に好ましくは40~80質量%である。上記脂肪族共役ジエン系単量体(a 1)の使用量が25質量%未満であると、共重合体が硬くなり過ぎ、接着強度に劣る。

10 また、共重合体部分〔P 1〕の形成に使用されるエチレン系不飽和カルボン酸単量体(b 1)としては、前記例示した単量体を用いることができる。このエチレン系不飽和カルボン酸単量体(b 1)の使用量は0~10質量%であり、好ましくは0~7質量%、更に好ましくは0~3質量%である。上記エチレン系不飽和カルボン酸単量体(b 1)の使用量が10質量%を超えると、塗工液粘度が高くなりすぎ塗工に支障をきたすことがある。

15 更に、共重合体部分〔P 1〕の形成に使用される他の単量体(d 1)としては、前記共重合可能な他の単量体(d)として例示した単量体を用いることができる。この単量体(d 1)の使用量は0~75質量%であり、好ましくは10~65質量%、更に好ましくは20~55質量%である。上記単量体(d 1)の使用量が75質量%を超えると、共重合体が硬くなり過ぎ、接着強度が劣る。

20 上記共重合体部分〔P 1〕は、上記単量体(a 1)、(b 1)及び(d 1)からなる単量体(m 1)を好ましくは乳化重合によって得るものであるが、これらの各単量体の好ましい重合割合の組み合わせは以下の通りである。即ち、全単量体を100質量%とすると、 $(a 1) / (b 1) / (d 1) = 35 \sim 90 \text{ 質量} \% / 0 \sim 7 \text{ 質量} \% / 3 \sim 65 \text{ 質量} \%$ であることが好ましく、更に、 $40 \sim 80 \text{ 質量} \% / 0 \sim 3 \text{ 質量} \% / 17 \sim 60 \text{ 質量} \%$ であることがより好ましい。

25 上記共重合体部分〔P 1〕のガラス転移点は、-100~0℃、好ましくは-80~-5℃、更に好ましくは-70~-5℃にある。このガラス転移点が0℃を超えると接着強度が劣る。

また、上記共重合体部分〔P 2〕の形成に使用される脂肪族共役ジエン系単量体（a 2）としては、前記例示した単量体を用いることができる。この脂肪族共役ジエン系単量体（a 2）の使用量は10～60質量%であり、好ましくは10～55質量%、更に好ましくは20～45質量%である。上記脂肪族共役ジエン系単量体（a 2）の使用量が10質量%未満であると、共重合体が硬くなり過ぎ、接着強度に劣る。一方、上記脂肪族共役ジエン系単量体（a 2）の使用量が60質量%を超えると、粘着性が増し操作性が悪化する。また、塗工紙の耐水強度や印刷光沢も大幅に悪化する。

また、共重合体部分〔P 2〕の形成に使用されるエチレン系不飽和カルボン酸単量体（b 2）としては、前記例示した単量体を用いることができる。このエチレン系不飽和カルボン酸単量体（b 2）の使用量は0.5～30質量%であり、好ましくは1～25質量%であり、更に好ましくは2～20質量%である。上記エチレン系不飽和カルボン酸単量体（b 2）の使用量が0.5質量%未満では、重合時のラテックスの安定性が悪く、多量の凝固物の発生を招くことがある。一方、上記エチレン系不飽和カルボン酸単量体（b 2）の使用量が30質量%を超えると、塗工液粘度が高くなりすぎ塗工に支障をきたすことがある。

更に、共重合体部分〔P 2〕の形成に使用される他の単量体（d 2）としては、前記共重合可能な他の単量体（d）として例示した単量体を用いることができる。この単量体（d 2）の使用量は10～89.5質量%であり、好ましくは20～89質量%、更に好ましくは30～70質量%である。上記単量体（d 2）の使用量が10質量%未満では、粘着性が高くなり、操作性が悪化する。一方、上記単量体（d 2）の使用量が89.5質量%を超えると、共重合体が硬くなり過ぎ、接着強度が劣る。

上記共重合体部分〔P 2〕は、上記単量体（a 2）、（b 2）及び（d 2）からなる単量体（m 2）を好ましくは乳化重合によって得るものであるが、これらの各単量体の好ましい重合割合の組み合わせは以下の通りである。即ち、全単量体を100質量%とすると、 $(a 2) / (b 2) / (d 2) = 10 \sim 55 \text{ 質量\%} / 0.5 \sim 20 \text{ 質量\%} / 25 \sim 89.5 \text{ 質量\%}$ であることが好ましく、更に、 $20 \sim 45 \text{ 質量\%} / 1 \sim 15 \text{ 質量\%} / 40 \sim 79 \text{ 質量\%}$ であることがより好ましい

。 上記共重合体部分〔P 2〕のガラス転移点は、 -20°C ～ 50°C 、好ましくは -15°C ～ 45°C 、更に好ましくは -10°C ～ 40°C にある。ガラス転移点が -20°C 未満では粘着性が高くなり、操作性が悪化し、 50°C を超えると共重合体が硬くなり過ぎ、接着強度が劣る。

また、共重合体部分〔P 1〕と共重合体部分〔P 2〕との構成割合は全共重合体100質量部に対して、共重合体部分〔P 1〕が好ましくは5～95質量部、より好ましくは10～90質量部、更に好ましくは15～80質量部である。共重合体部分〔P 1〕の構成割合が5質量部未満であると、接着強度が不足する場合があります、95質量部を超えると操作性が悪化する。

このように、本発明の第2の共重合体ラテックスは、同一共重合体粒子中にガラス転移点の低い共重合体部分とガラス転移点が高い共重合体部分を有するために、本発明の第2の共重合体ラテックスをカーテン塗工やスプレー塗工等の非接触型塗工に用いた場合、優れた操作性を示し、得られる塗工紙は、接着強度を高いレベルで維持し、広範な印刷速度範囲においてピッキング等を発生させることなく印刷適性を高レベルに維持することができる。

また、上記構成の共重合体ラテックスに含まれる重合体粒子の粒子径は、通常、 $50\sim 350\text{ nm}$ 、好ましくは $60\sim 350\text{ nm}$ 、更に好ましくは $60\sim 250\text{ nm}$ である。尚、本発明の共重合体ラテックスに含まれる重合体の最低造膜温度は、好ましくは 60°C 未満であり、より好ましくは 50°C 未満、更に好ましくは 40°C 未満である。最低造膜温度が 60°C を超えると接着強度が劣る。

上記構成の共重合ラテックスを乳化重合によって製造する場合には、上記第1の非接触型塗工用共重合体ラテックスの場合と同様であるが、好ましくは、シード重合と同様に、予め共重合体部分〔P 1〕を別の重合容器で重合し、その所定量を重合容器に添加した後、共重合体部分〔P 2〕を重合する方法、あるいは共重合体部分〔P 1〕と共重合体部分〔P 2〕とを同一重合容器内で少なくとも2段の多段階で重合する方法等がとられる。

重合温度は、通常、共重合体部分〔P 1〕を重合する場合は、好ましくは $5\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、共重合体部分〔P 2〕を重合する場合は

、好ましくは10～80℃、より好ましくは15～75℃である。重合時間は、通常、10～30時間である。

上記共重合体部分〔P1〕は、ポリスチレン換算重量平均分子量が10万以上であることが好ましく、更に好ましくは15万以上である。上記共重合体部分〔P1〕のポリスチレン換算重量平均分子量が10万未満であると、十分な接着強度が得られず、塗工層の強度が弱くなり、ピッキング等の印刷適性が劣る結果となる。

上記第1及び第2の非接触型塗工用共重合体ラテックスは、顔料等の他の配合剤とともに非接触型紙塗工用組成物を構成することができる。

上記顔料としては、無機顔料、有機顔料が挙げられる。

上記無機顔料としては、カオリン等のクレー、硫酸バリウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、サチンホワイト、タルク、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛等が挙げられる。また、上記有機顔料としては、ポリスチレン等からなる中空粒子等の重合体粒子、尿素ホルマリン樹脂等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

このような非接触型紙塗工用組成物においては、上記非接触型塗工用共重合体ラテックスは、バインダーとして好適である。従って、このような非接触型紙塗工用組成物における、上記非接触型塗工用共重合体ラテックス及び上記顔料の含有割合は、以下の通りである。即ち、上記共重合体ラテックスの固形分含有量は、上記顔料100質量部に対し、好ましくは5～30質量部、より好ましくは5～25質量部である。上記共重合体ラテックスの固形分含有量が5質量部未満では、接着強度が著しく低下し、一方、30質量部を超えるとインク乾燥性の低下が著しくなる。

尚、上記非接触型塗工用共重合体ラテックス以外のバインダー成分としては、カゼイン、カゼイン変性物、澱粉、澱粉変性物、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等の水溶性物質が挙げられる。これらの成分を併用する場合の使用量は、上記共重合体ラテックスの固形分100質量部に対し、好ましくは0～100質量部、より好ましくは20～60質量部である。

上記非接触型紙塗工用組成物は、一般に使用されている種々の配合剤、例えば

、粘度調節剤、顔料分散剤、耐水性改良剤、消泡剤、pH調節剤、着色顔料、蛍光染料等を任意に含有したものとすることができる。

5 上記粘度調節剤としては、通常、水溶性のものを用いる。この粘度調節剤としては、上記バインダー成分として例示したカゼイン、カゼイン変性物、澱粉、澱粉変性物、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース以外に、ポリカルボン酸系、ポリエーテル系、変性ポリカルボン酸系、ウレタン変性ポリエーテル系、変性ポリアクリル系、会合性ポリアクリル系等を用いることができる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

10 上記顔料分散剤としては、ポリカルボン酸塩系、ポリ燐酸塩系、ピロ燐酸系塩、ヘキサメタ燐酸塩系、ポリイソプレンスルホン酸系塩、縮合ナフタレンスルホン酸塩系等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

15 上記耐水性改良剤としては、ジルコニウム化合物系、ポリアミド樹脂系、ポリアミン樹脂系、メラミン樹脂系、ポリアミドポリ尿素樹脂系、ポリアミンポリ尿素樹脂系等の耐水性改良剤を用いることができる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

20 上記消泡剤としては、シリコーン系、シリコーンコンパウンド系、疎水シリカ系、金属石鹸系、ワックス系、ワックスエマルジョン系、ポリエーテル系、アセチレン化合物系等の消泡剤を用いることができる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

上記pH調節剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水溶液等を用いることができる。尚、これらは、紙塗工用組成物中においては解離状態であることが好ましい。また、これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

25 上記非接触型紙塗工用組成物を用い、カーテン塗工、スプレー塗工等の非接触塗工方法により、印刷光沢等に優れた塗工紙を得ることができ、シートオフセット印刷用紙、ウェブオフセット印刷用紙等用に好適に使用される。また、凸版印刷、グラビア印刷等の各種印刷用紙用、紙のコーティング剤等にも使用することができる。

本発明の非接触型紙塗工用組成物は、粘度が $50 \sim 1500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、且つ、表面寿命 10 ms における動的表面張力値が $25 \sim 65 \text{ mN/m}$ であることを特徴とする。

5 上記「粘度」は、 $50 \sim 1500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、好ましくは $50 \sim 1200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは $50 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。本非接触型紙塗工用組成物の粘度が $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満であると、高速塗工時にパドリングを生じ易く、また、塗工原紙に紙塗工用組成物が過度に浸透し、良好な被覆が得られ難くなる。一方、 $1500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を超えると、高速塗工時及び高固形分では塗工欠点を生じ易くなるため好ましくない。

10 上記「動的表面張力値」は、表面寿命 10 ms において $25 \sim 65 \text{ mN/m}$ であり、好ましくは $25 \sim 60 \text{ mN/m}$ 、より好ましくは $25 \sim 55 \text{ mN/m}$ である。本非接触型紙塗工用組成物の動的表面張力値が 25 mN/m 未満であると、塗工原紙に紙塗工用組成物が過度に浸透し、良好な被覆が得られ難くなる。また、紙塗工用組成物が発泡し易くなり、気泡により、塗工欠点、塗工不良等の塗工欠陥を生じることとなる。一方、 65 mN/m を超えると、高速塗工時には塗工原紙への濡れ性が十分に得られず塗工欠陥を生じ易くなり、また、パドリングを生じ易くなる。この動的表面張力値は、最大泡圧法により測定した値であり、また、
15 「表面寿命」とは、この測定において泡の表面が形成されてからの経過時間である。従って、短い表面寿命で測定を行う程、紙塗工用組成物が流動状態から静止状態へと移行する間のより流動状態に近い極初期の状態、即ち、動的な表面張力特性を測定することとなる。この動的表面張力値は、例えば、クルス社製の動的表面張力計（型式「BP-2」）等を用いて測定できる。
20

この粘度の好ましい範囲及び動的表面張力値の好ましい範囲は、各々の組合せとすることができる。即ち、例えば、粘度が $50 \sim 1200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、
25 表面寿命 10 ms における動的表面張力値が $25 \sim 60 \text{ mN/m}$ であることが好ましい。更に、粘度が $50 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、表面寿命 10 ms における動的表面張力値が $25 \sim 55 \text{ mN/m}$ であることがより好ましい。

上記範囲の粘度及び動的表面張力値を有することにより、本発明の紙塗工用組成物は、塗工速度を好ましくは $600 \sim 2800 \text{ m/分}$ 、より好ましくは 800

～2500m/分、更に好ましくは1000～2500m/分、特に好ましくは1100～2300m/分の高速度で塗工不良をほとんど発生させることなく塗工することができる。

上記「固形分濃度」は、本発明の非接触型紙塗工用組成物に含まれる固形分の割合（含有率）である。この固形分濃度は本紙塗工用組成物を構成する成分及びその配合等により適宜選択すればよいが、好ましくは50質量%以上、より好ましくは55質量%以上、更に好ましくは60質量%以上である。上記固形分濃度が50質量%以上であれば、高速塗工しても良好な被覆を得ることができ、優れた面質の塗工紙を効率的に製造できる。また、上記固形分濃度は、好ましくは70質量%以下であり、より好ましくは67質量%以下である。上記固形分濃度が70質量%以下であることにより、カラー粘度の増加が抑制され、安定したカーテン膜を得ることができる。尚、上記固形分濃度の上限及び下限は各々の組合せとすることができる。即ち、例えば、50～70質量%であることが好ましく、55～70質量%であることがより好ましく、55～67質量%であることが更に好ましく、60～67質量%であることが特に好ましい。本紙塗工用組成物では、前述の所定の動的表面張力を有するため、固形分濃度が高い場合であっても、高速で塗工を行うことができる。尚、この固形分濃度は、加熱蒸発残分のことである。

本発明の非接触型紙塗工用組成物は、粘度が50～1500mPa・sであり、且つ、表面寿命10msにおける動的表面張力値が25～65mN/mであればよく、この組成物を構成する成分は特に限定されないが、通常、湿潤剤、顔料及び共重合体ラテックスを含有する。

上記「湿潤剤」は、主として本発明の紙塗工用組成物において前述の動的表面張力特性を発現させる成分である。この湿潤剤は、この特性を発現させることができるものであれば特に限定されず、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができるが、アニオン性界面活性剤が好ましい。このアニオン性界面活性剤の分子中の直鎖部分（親油基）の炭素数は、好ましくは18以下、より好ましくは10～15、更に好ましくは12又は13である。また、このアニオン性界面活性剤が芳香環を有する場合は、直鎖部分の炭素数は、好ましくは18

以下、より好ましくは10～15、更に好ましくは12又は13であり、且つ、総炭素数は、好ましくは50以下であり、下限は、通常16以上である。このアニオン性界面活性剤は、紙塗工用組成物中における移動速度が大きいためである。

5 湿潤剤として機能するアニオン性界面活性剤としては、スルホン酸系界面活性剤、硫酸エステル系界面活性剤、カルボン酸系界面活性剤等が挙げられ、これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

上記スルホン酸系界面活性剤としては、アルキルスルホン酸、スルホコハク酸、アルキルアリルスルホン酸、エステルスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、N-アシルスルホン酸等（これら全てについてその塩を含む）が挙げられる。

10 上記硫酸エステル系界面活性剤としては、アルキルアリルエーテル硫酸、エーテル硫酸、硫酸化油、エステル硫酸、アルキル硫酸、アミド硫酸等（これら全てについてその塩を含む）が挙げられる。

また、カルボン酸系界面活性剤としては、脂肪酸及びその塩（脂肪酸セッケン）、ロジン酸及びその塩（ロジン酸セッケン）、N-アシルカルボン酸及びその塩、エーテルカルボン酸及びその塩等が挙げられる。

15 これらのうち、スルホン酸系界面活性剤、硫酸エステル系界面活性剤が好ましい。更に、上記スルホン酸系界面活性剤のうち、アルキルスルホン酸、アルキルアリルスルホン酸及びエステルスルホン酸のうちの少なくともいずれかが好ましく、上記硫酸エステル系界面活性剤のなかでもアルキルアリルエーテル硫酸及びエーテル硫酸のうちの少なくとも一方が好ましい。

20 本紙塗工用組成物中における上記湿潤剤の含有量は、特に限定されないが、以下で説明する顔料の全体を100質量部とした場合に、通常、0.01～2質量部、好ましくは0.01～1.5質量部、更に好ましくは0.02～1質量部である。この湿潤剤の含有量が0.01質量部以上であれば、効果的に動的表面張力を低下させることができ、上記動的表面張力特性を十分に発現させられる。また、顔料と塗工原紙との馴染みが向上し、パドリング現象の発生を効果的に抑制できる。一方、上記湿潤剤の含有量が2質量部以下であれば、本紙塗工用組成物を塗工原紙に塗工した際に、組成物が塗工原紙内へ沈み込むことを効果的に防止でき、良好な被覆状態を保持できる。また、本紙塗工用組成物内に気泡を生じる

ことが効果的に防止され、塗工欠陥を防止できる。

上記「顔料」としては特に限定されず、上記において例示した顔料を用いることができるが、本非接触型紙塗工用組成物に用いる顔料としては、微粒クレー（以下、「微粒クレー（p c 1）」ともいう。）及び／又は高アスペクトクレー（以下、「高アスペクトクレー（p c 2）」ともいう。）を含むことが好ましい。これらのクレーは、上記において例示した無機顔料及び／又は有機顔料と組み合わせて用いることもできる。

上記「微粒クレー（p c 1）」とは、粒子径が2 μ m未満の成分を95～99質量%含有する顔料をいう。この粒径分布は、「TAPPI TEST METHODS T 649 cm-90」に従うものである。

この微粒クレー（p c 1）としては、ハイドラグロス、ハイドラグロス90、ハイドラグロス92、ハイドララックス91、ヒューバグロス、ヒューバグロス2000、ジャパングロス、ハイドラグレース（以上、ヒューバ社製）、ミラーグロス、ミラーグロス91、ミラーグロスJ、ウルトラグロス90（以上エンゲルハード社製）、アルファファイン、DBグレース（以上、イメリス社製）、カオファイン、カオファイン90（以上、シール社製）、アマゾンSD、アマゾンプレミアム（以上、カダム社製）等が挙げられる。これらのうち、アマゾンSD及びアマゾンプレミアムが好ましい。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

上記「高アスペクトクレー（p c 2）」とは、粒子径が2 μ m未満の成分を80～89質量%含有する顔料をいう。この粒径分布は、「TAPPI TEST METHODS T 649 cm-90」に従うものである。

この高アスペクトクレー（p c 2）としては、カバーグロス、ハイドラプレート（以上、ヒューバ社製）、ニュークレー、ミラクリプスPG、エクリプス650（以上、エンゲルハード社製）、DBプレート（以上イメリス社製）、カオホワイト（以上、シール社製）、カピムNP、カピムDG（以上リオカピム社製）、センチュリーHC（パラピグメント社製）等が挙げられる。これらのうち、カピムNP、カピムDG及びセンチュリーHCが好ましい。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

上記のように、微粒クレー（p c 1）及び高アスペクトクレー（p c 2）は、各々単独で用いてもよいが、混合して用いてもよい。本発明においては、微粒クレー（p c 1）及び高アスペクトクレー（p c 2）を混合して用いることが好ましい。混合して用いる場合、（1）微粒クレー（p c 1）及び高アスペクトクレー（p c 2）のみを混合して用いてもよく、（2）微粒クレー（p c 1）と高アスペクトクレー（p c 2）とその他の顔料とを混合して用いてもよい。

上記（1）及び上記（2）において、微粒クレー（p c 1）及び高アスペクトクレー（p c 2）の使用量は特に限定されないが、質量基準で、微粒クレー（p c 1）／高アスペクトクレー（p c 2）が1／3～5／1とすることが好ましい。この割合を1／3以上とすることにより、紙塗工用組成物の高速流動性が良好となり、塗工欠点の発生を効果的に抑制できる。また、この割合を5／1以下とすることにより、塗工層の被覆性を特に良好なものとすることができる。

また、上記（2）の場合は、顔料全量を100質量%とした場合に、微粒クレー（p c 1）及び高アスペクトクレー（p c 2）の合計量は、好ましくは40質量%以上であり、より好ましくは60質量%以上である。この割合を上記範囲とすることにより、被覆性を十分に向上させ、塗工欠点を効果的に抑制でき、これらのバランスに優れた紙塗工用組成物を得ることができる。

上記「共重合体ラテックス」は、これを含有することにより、顔料同士を接着させ、更に、顔料を塗工原紙に接着させるものである。これにより、印刷時のビッキング及びパイリングによる版汚れ、並びに、ブランケット汚れを防止することができる。

この共重合体ラテックスの物性は特に限定されない。上記共重合体ラテックスに含有される共重合体粒子の平均粒子径は、好ましくは50～150 nm、より好ましくは60～130 nmである。この平均粒子径が50 nm以上であることにより粒子が安定化して凝集が抑制され、150 nm以下であることにより塗工皮膜の強度が向上するからである。

また、共重合体のトルエン不溶分は、好ましくは60～99質量%、より好ましくは75～98質量%である。このトルエン不溶分が60質量%以上であることにより、塗工皮膜の強度が向上し、99質量%以下であることにより成膜性が

良好で、その結果、塗工原紙と塗膜との接着力が向上するからである。更に、共重合体ラテックスの固形分含有量は、通常、5～30質量%である。

共重合体ラテックスの構成は特に限定されないが、脂肪族共役ジエン系単量体 (a)、エチレン系不飽和カルボン酸単量体 (b) 並びに単量体 (a) 及び単量体 (b) と共重合可能な他の単量体 (d) が共重合されて得られるものであることが好ましい。これら単量体 (a)、単量体 (b) 及び単量体 (d) が共重合されて得られる共重合体ラテックスを用いることで、表面強度、耐水性、剛度、インク乾燥性、印刷光沢及びべとつき防止性を高いレベルでバランス良く得ることができ、特に表面強度は少量の使用量においても優れるからである。

上記脂肪族共役ジエン系単量体 (a) 及びエチレン系不飽和カルボン酸単量体 (b) としては、上記第1の非接触型塗工用共重合体ラテックスの説明において例示したものを用いることができる。また、上記単量体 (d) としては、上記第1の非接触型塗工用共重合体ラテックスの説明において例示した、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、アルキル (メタ) アクリレート、アクリルアミド系化合物、N-メチロールアクリルアミド、酢酸ビニル等を用いることができる。

これらの単量体の使用量は特に限定されないが、単量体 (a)、単量体 (b) 及び単量体 (d) の合計を100質量%とした場合に、単量体 (a) が30～60質量%、単量体 (b) が0.1～7質量%、且つ単量体 (d) が33～69.9質量%あることが好ましい。更に、単量体 (a) が35～55質量%、単量体 (b) が0.5～5質量%、且つ単量体 (d) が40～64.5質量%あることがより好ましい。

上記単量体 (a) の割合が上記範囲にあることで、カラー粘度を好適な範囲に維持し易く、また、塗工皮膜の強度を十分に向上させられる。単量体 (b) の割合が上記範囲にあることで、共重合体ラテックスを構成する粒子の凝集を効果的に抑制でき、また、ラテックス粘度、カラー粘度を好適な範囲に維持し易い。単量体 (d) の割合が上記範囲にあることで、単量体 (a) 及び単量体 (b) の各々の割合を上記範囲とすることができると好ましい。

また、これらの単量体を重合する方法は特に限定されないが、重合により直接

にラテックスを得ることができるため乳化重合を用いることが好ましい。この乳化重合の具体的な方法は、上記の通りである。

5 本紙塗工用組成物中における上記共重合体ラテックスの含有量（共重合体ラテックスを構成する固形分の含有量である。以下も同じ。）は、特に限定されないが、上記顔料を100質量部とした場合に、通常、5～30質量部であり、好ましくは7～30質量部、より好ましくは7～20質量部である。上記共重合体ラテックスの含有量が5質量部以上であれば、顔料を塗工原紙に対して十分に接着

10 本紙塗工用組成物は、上記顔料、共重合体ラテックス及び湿潤剤以外にも他の成分を含有することができる。他の成分としては、上記において例示した粘度調節剤、消泡剤、耐水性改良剤、顔料分散剤、pH調節剤、着色顔料及び蛍光染料等を用いることができる。尚、これらのうち、消泡剤及び顔料分散剤として界面活性剤を用いることができるが、これらに用いられる界面活性剤は、前記湿潤剤

15 として用いる界面活性剤と比べて、動的表面張力を小さくする効果が非常に小さいものであることにおいて異なる。

本紙塗工用組成物中における粘度調節剤の含有量は特に限定されないが、上記顔料を100質量部とした場合に、通常、0.01～4質量部、好ましくは0.01～3質量部、より好ましくは0.01～2質量部である。この粘度調節剤の

20 含有量が0.01質量部以上であれば、十分な粘度調整効果が発揮され、高速での塗工時にもパドリングを生じ難く、且つ、塗工原紙への過度な浸透を防止でき、優れた被覆性を得易い。一方、4質量部以下であれば、粘度調整効果が過度になる場合が少なく、カーテン塗工時には安定したカーテンを得易く、塗工欠陥も防止しやすい。

25 本紙塗工用組成物中における消泡剤の含有量は特に限定されないが、顔料全量を100質量部とした場合に、通常、0.01～2質量部、好ましくは0.05～0.5質量部である。

本紙塗工用組成物中における顔料分散剤の含有量は特に限定されないが、顔料全量を100質量部とした場合に、通常、0.01～3質量部、好ましくは0.

0.5～1質量部である。

本紙塗工用組成物中における耐水性改良剤の含有量は特に限定されないが、顔料全量を100質量部とした場合に、通常、0.01～3質量部、好ましくは0.05～1質量部である。

- 5 本紙塗工用組成物中におけるpH調節剤の含有量は特に限定されないが、顔料全量を100質量部とした場合に、通常、0.01～2質量部、好ましくは0.05～1質量部である。

- 10 本紙塗工用組成物を構成する上記顔料、共重合体ラテックス及び湿潤剤の含有量は、各々の組合せとすることができる。即ち、本紙塗工用組成物中における顔料を100質量部とした場合に、共重合体ラテックスを5～30質量部及び湿潤剤を0.01～2質量部とすることが好ましい。また、共重合体ラテックスを5～25質量部及び湿潤剤を0.01～1.5質量部とすることがより好ましい。更に、共重合体ラテックスを5～20質量部及び湿潤剤を0.02～1質量部とすることが特に好ましい。

- 15 更に、粘度調節剤を含有する場合は、本紙塗工用組成物中における顔料を100質量部とした場合に、共重合体ラテックスを5～30質量部、湿潤剤を0.01～2質量部及び粘度調節剤を0.01～4質量部とすることが好ましい。また、共重合体ラテックスを5～25質量部、湿潤剤を0.01～1.5質量部及び粘度調節剤を0.01～3.5質量部とすることがより好ましい。更に、共重合体ラテックスを5～20質量部、湿潤剤を0.02～1質量部及び粘度調節剤を0.01～3質量部とすることが特に好ましい。

- 20 更に、本紙塗工用組成物の成分全体を100質量%とした場合に、これら顔料、共重合体ラテックス及び湿潤剤は合計で、通常、95.5質量%以上である。即ち、顔料、共重合体ラテックス及び湿潤剤を除く他の成分（粘度調節剤、共重合体ラテックス中に含有される媒体等）の合計は4.5質量%以下であることが好ましい。

25 上記第1及び第2の非接触型塗工用共重合体ラテックスを含む非接触型紙塗工用組成物、又は、上記非接触型紙塗工用組成物を用い、非接触型の塗工方法により、塗工紙を製造することができる。

上記の非接触型紙塗工用組成物を用いることによって、その塗工速度に関係なく塗工紙を製造することができるが、特に、上記非接触型紙塗工用組成物を用いる場合の本発明の第1の塗工紙の製造方法は、塗工原紙の表面に塗工速度600～2800m/分で塗工する塗工工程と、塗膜を乾燥させる乾燥工程と、を備えることを特徴とする。

上記塗工原紙を形成するパルプの種類は特に限定されず、例えば、機械パルプ、化学パルプ、古紙パルプ(DIP)等を用いることができる。また、この塗工原紙には、填料や内添剤として炭酸カルシウム、クレー、タルク等の顔料、アルキルケテンダイマー、ロジン酸石鹸、硫酸バンド等のサイズ剤、カチオン澱粉、ポリアクリルアミド等の紙力増強剤、嵩高剤等が用いられていてもよい。更に、上記塗工原紙の表面には、サイズプレス、ゲートロールコーター、メータードサイズプレス等を用いて、澱粉、アクリルアミド、アクリルースチレンポリマー等の表面サイズ剤が塗布されていてもよい。

上記「塗工工程」は、好ましくはカーテン塗工を用いて行う工程である。このカーテン塗工における塗工条件は、塗工速度を600～2800m/分とすること以外に特に限定されない。

上記「塗工速度」は、紙塗工用組成物を被塗工面(通常、塗工原紙である)に塗工する際の被塗工面が進行する速度を表す。この塗工速度は、塗工不良を生じることなく塗工できれば特に限定されないが、塗工速度は大きいほど生産性に優れるため好ましい。本発明の製造方法では、上記非接触型紙塗工用組成物が所定の範囲の粘度及び動的表面張力値を有することにより、塗工速度を600～2800m/分とするものであり、好ましくは800～2500m/分、より好ましくは1000～2500m/分、特に好ましくは1100～2300m/分とすることができる。この塗工速度が600m/分以上であることにより、特に良好なカーテン膜を形成させ、優れた品質の塗工紙を得ることができる。一方、上記塗工速度が2800m/分以下であれば、パドリングを生じることなく塗工を行うことができる。更に、塗工液の固形分濃度が50～70質量%と高い範囲にあっても上記の塗工速度に達することができる。

上記「乾燥工程」は、どのような方法により行うものであってもよく、従来公

知の方法及び条件とすることができる。

更に、本発明の第1の塗工紙の製造方法では、上記塗工工程及び乾燥工程以外にも他の工程を備えることができる。他の工程としては、表面の平滑性を調節するカレンダー処理を行うカレンダー処理工程、同様に表面の平滑性を調節するピグメント塗工工程、表面強度調節及び水吸収性調節を行う表面サイズ処理工程等を挙げることができる。

上記カレンダー処理工程は、塗工原紙、塗工工程及び乾燥工程を終えた後の紙、並びに、塗工原紙並びに塗工工程及び乾燥工程を終えた後の紙の両方にも施すことができる。カレンダー処理に用いる装置としては、スーパーカレンダー、マシンカレンダー及びソフトニップカレンダー等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記ピグメント塗工工程は、塗工原紙に施すことができる。ピグメント塗工に用いる装置としては、サイズプレス、ゲートロールコーター、メータードサイズプレス、ブレードコーター、ロッドブレードコーター等が挙げられる。また、上記表面サイズ処理工程は、塗工原紙に施すことができる。表面サイズ処理工程に用いる装置としては、ゲートロールコーター、サイズプレス、メータードサイズプレスコーター等が挙げられる。

上記製造方法により得られる塗工紙は、塗工原紙と塗工層とを備え、塗工層は塗工原紙の表面の少なくとも一面に形成され、上記非接触型紙塗工用組成物を用いて形成されたものである。

上記塗工層は、塗工原紙の表面に形成された塗膜が乾燥されてなる層である。この層の厚さは特に限定されないが、通常、2～30 μm である。

また、この塗工紙には、塗工層の特性が十分に活かされるように、カレンダー処理を行うことができる。カレンダー処理を行うことで、平滑性及び光沢度を十分に引き出すことができる。カレンダー処理に用いる装置としては、スーパーカレンダー、マシンカレンダー、ソフトニップカレンダー等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記製造方法により得られる塗工紙は、塗工欠陥がなく、被覆性、紙面感に優れる。具体的には、後述する実施例記載の方法により評価されるドライピック強

度及びウェットピック強度を3.5以上、好ましくは3.7以上、更に好ましくは3.9以上とすることができる。

次に、本発明の第2の塗工紙の製造方法は、塗工原紙の表面に、非接触塗工法により、顔料を含む非接触型紙塗工用組成物を塗工する工程を備え、上記塗工原紙は、空間周波数25 (1/mm) 以下の周波数領域の中心線平均粗さが3 μ m以下であり、且つ、空間周波数25 (1/mm) 以上の周波数領域の中心線平均粗さが0.2 μ m以上であることを特徴とする。

本発明における塗工原紙は、上記のように、空間周波数25 (1/mm) 以下の周波数領域の中心線平均粗さ、及び、空間周波数25 (1/mm) 以上の周波数領域の中心線平均粗さが特定の範囲にあることを要する。

塗工原紙の概略断面拡大図を第1図に示す。

上記「空間周波数」とは、塗工原紙1を断面方向に切断し、その断面方向から塗工原紙を見た場合に、単位長さ(1mm)中、上記塗工原紙1の表面を構成する曲線f (以下、これを「表面粗さ曲線f」という。)の周期的パターンの繰り返し回数をいう。これは、Zygo社製の「NewView200光干渉型非接触3次元表面粗さ計」等を用いて測定することができる。

また、上記表面粗さ曲線fは、任意の空間周波数の曲線が重なり合って構成されるものである。その概略を第1図に基づいて説明すると、任意の空間周波数の曲線として、上記塗工原紙1の表面粗さ曲線fの曲線を構成する更に細かい曲線(例えば、第1図のf1)が存在し、このような複数の曲線が重なり合うことにより、塗工原紙1の表面粗さ曲線fを構成している。そして、上記「空間周波数が25 (1/mm) 以下の周波数領域」とは、上記表面粗さ曲線fを空間周波数毎に分解したときに、空間周波数が25 (1/mm) 以下となる周波数領域のことを意味し、上記「空間周波数が25 (1/mm) 以上の周波数領域」とは、この表面粗さ曲線を空間周波数毎に分解したときに、空間周波数が25 (1/mm) 以上となる周波数領域のことを意味する。この表面粗さ曲線の分解は、上記3次元表面粗さ計に付属した解析ソフト「MetroPro Ver. 7. 6. 1」等を用いて高速フーリエ変換することにより行うことができる。

更に、上記「中心線平均粗さ」とは、上記表面粗さ曲線fを中心線cから折り

返し、その粗さ曲線 f と中心線 c によって得られた面積を長さ L で割った値を μm で表わしたものである。これは、上記装置等を用いて測定することができる。
上記「中心線平均粗さ」を図に基づいて詳細に説明すると、第2図に示すように、
上記中心線 c と上記表面粗さ曲線 f で囲まれる面 (A, B, C 及び D) の面積と、
5 上記中心線 c と上記中心線 c で折り返した上記表面粗さ曲線 f (点線で表現) で
囲まれる面 (E, F, G 及び H) の面積との合計を、長さ L で割った値を μm で
表わしたものである。

上記塗工原紙の表面における空間周波数 25 (1/mm) 以下の周波数領域の
中心線平均粗さ (以下、「 $R a 1$ 」という。) は、第1図に示すように、塗工原
10 紙1の表面粗さ曲線 f の粗さの程度、即ち、上記塗工原紙表面の大きい粗さの指
標となる数値である。そして、本発明の顔料塗工紙の製造方法において、上記 $R a 1$
は $3 \mu m$ 以下、好ましくは $2.5 \mu m$ 以下、更に好ましくは $2.3 \mu m$ 以下、
更に好ましくは $2.0 \mu m$ 以下、より好ましくは $1.8 \mu m$ 以下、特に好ましく
は $1.5 \mu m$ 以下である。上記 $R a 1$ が $3 \mu m$ を超えると、高固形分の紙塗工用
15 組成物で高速のカーテン塗工を行った場合に、塗工紙表面の塗工欠点が多くなる
ので好ましくない。尚、上記 $R a 1$ の下限については特に限定はないが、通常は
 $0.1 \mu m$ 以上、好ましくは $0.3 \mu m$ 以上、更に好ましくは $0.5 \mu m$ 以上で
ある。

また、上記塗工原紙の表面における空間周波数 25 (1/mm) 以上の周波数
20 領域の中心線平均粗さ (以下、「 $R a 2$ 」という。) は、第1図に示すように、
塗工原紙1の表面粗さ曲線 f の曲線を構成する更に細かい曲線 (第1図の $f 1$)
の粗さの程度、即ち、上記塗工原紙表面の細かい粗さの指標となる数値である。
そして、本発明の顔料塗工紙の製造方法において、上記 $R a 2$ は $0.2 \mu m$ 以上、
好ましくは $0.3 \mu m$ 以上、更に好ましくは $0.4 \mu m$ 以上、より好ましくは $0.$
25 $5 \mu m$ 以上、特に好ましくは $0.6 \mu m$ 以上である。上記 $R a 2$ が $0.2 \mu m$ 未
満の場合、紙塗工用組成物と原紙の馴染みが悪くなり、カーテン塗工時、特に高
速塗工時にパドリング現象 (濡れ性の悪さによる表面の荒れ: TAPPI Co
ating Conference 2001 Proceeding p. 2
51) を起こしたり、あるいは、紙塗工用組成物の原紙に対するアンカー効果が

低下し、得られた塗工紙の強度が低下する場合がある。尚、上記R a 2の上限については特に限定はないが、通常、 $4.0\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $3.0\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $2.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2.0\mu\text{m}$ 以下である。

5 上記R a 1及びR a 2の調整方法については特に限定はなく、公知の処理によって平滑性を調節することにより、適宜の範囲に調整することができる。例えば、上記塗工原紙について、スーパーカレンダー、マシンカレンダー、ソフトニップ
10 カレンダー等のカレンダー処理を行い、平滑性をコントロールすることにより、上記R a 1及びR a 2を所望の範囲に調整することができる。また、上記塗工原紙について、サイズプレス、ゲートロールコーター、メータードサイズプレス、
15 ブレードコーター、ロッドブレードコーター等を用いて、ピグメント塗工を行って表面平滑性を調整することにより、上記R a 1及びR a 2を所望の範囲に調整することができる。

尚、上記R a 1及びR a 2は、例えば、上記3次元表面粗さ計及び解析ソフト「MetroPro Ver. 7. 6. 1」等を用いて高速フーリエ変換することにより求めることができる。

15 本発明の第2の塗工紙の製造方法に好適な紙塗工用組成物は、非接触型塗工方法、好ましくはカーテン塗工により、上記塗工原紙表面に塗布される組成物である。上記紙塗工用組成物は、通常、顔料を含み、必要に応じて共重合体ラテックスや湿潤剤等の成分を含有させることができる。上記非接触型紙塗工用組成物も
20 好適に用いることができる。

上記顔料は、上記塗工原紙を被覆する主成分であり、被覆することができる限り、その種類について限定はない。上記顔料としては、上記非接触型紙塗工用組成物の説明において例示した顔料を用いることができるが、上記紙塗工用組成物における顔料としては、上記微粒クレー（p c 1）、上記高アスペクトクレー
25 （p c 2）及びその他の顔料を組み合わせたものが好ましい。尚、上記微粒クレー（p c 1）及び上記高アスペクトクレー（p c 2）は、上記非接触型紙塗工用組成物において例示したものをを用いることができる。また、他の顔料としては、上記で例示した無機顔料及び／又は有機顔料を用いることができる。

上記各顔料の使用量は特に限定されないが、質量基準で微粒クレー（p c 1）

／高アスペクトクレー（p c 2）＝1／3～5／1となるように配合することが好ましい。この割合を1／3以上とすることにより、塗工液の高速流動性を十分なものとし、塗工欠点が生じることを抑制できる。また、この割合を5／1以下とすることにより、塗工層の被覆性の悪化を抑えることができる。また、他の顔料の使用量は、上記顔料全量を100質量%とした場合、好ましくは60質量%以下（0質量%であってもよい）であり、特に好ましくは40質量%以下である。他の顔料の使用量を上記範囲とすることにより、上記微粒クレー（p c 1）及び高アスペクトクレー（p c 2）の配合割合を好適な範囲とすることができ、これにより、塗工欠点の抑制と被覆性の向上のバランスに優れた顔料塗工紙を得ることができる。

上記紙塗工用組成物には、上記顔料に加えて、更に、共重合体ラテックスを含有させることができる。この共重合体ラテックスを含有させることにより、顔料同士を接着でき、更に、顔料を塗工原紙に接着でき、印刷時のピックアップ、パイリングによる版汚れ、及び、ブランクセット汚れを防止することができる。

上記共重合体ラテックスの物性は特に限定はない。上記共重合体ラテックスに含有される重合体粒子の平均粒子径は、好ましくは50～150 nm、より好ましくは60～130 nmである。この平均粒子径が50 nm以上であることにより、粒子を安定化させ、凝集を抑制でき、150 nm以下であることにより、塗工皮膜の強度を向上させることができる。

また、共重合体のトルエン不溶分は、好ましくは60～99質量%、より好ましくは75～98質量%である。このトルエン不溶分が60質量%以上であることにより、塗工皮膜の強度を向上させることができ、99質量%以下であることにより、成膜性を向上させることができる結果、上記塗工原紙と塗工皮膜の接着力を向上させることができる。

上記共重合体ラテックスの構成は特に限定されないが、種々の重合可能な単量体を選択して重合を行うことにより得られたものとすることができる。上記共重合体ラテックスとしては、好ましくは、脂肪族共役ジエン系単量体（a）、エチレン系不飽和カルボン酸単量体（b）、並びに上記（a）及び上記（b）と共重合可能な他の単量体（d）からなる単量体を乳化重合して得られる共重合体ラテ

ックスである。

上記脂肪族共役ジエン系単量体（a）及びエチレン系不飽和カルボン酸単量体（b）としては、上記第1の非接触型塗工用共重合体ラテックスの説明において例示したものを用いることができる。また、上記単量体（d）としては、上記第1の非接触型塗工用共重合体ラテックスの説明において例示した、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、アルキル（メタ）アクリレート、アクリルアミド系化合物、N-メチロールアクリルアミド、酢酸ビニル等を用いることができる。

これらの単量体の使用量は特に限定されないが、単量体（a）、単量体（b）及び単量体（d）の合計を100質量%とした場合に、好ましくは単量体（a）30～60質量%、単量体（b）0.1～7質量%、且つ単量体（d）33～69.9質量%であり、より好ましくは単量体（a）35～55質量%、単量体（b）0.5～5質量%、及び単量体（c）40～64.5質量%である。上記単量体（a）の使用量を上記範囲とすると、カラー粘度を好適な範囲に維持することができ、また、塗工皮膜の強度を向上させることができる。上記単量体（b2）の使用量を上記範囲とすると、ラテックス粒子の凝集化を抑え、また、ラテックス粘度、カラー粘度を好適な範囲に維持することができる。更に、上記単量体（b3）の使用量を上記範囲とすると、上記単量体（b1）及び（b2）の割合を上記範囲とすることができる。

上記単量体の乳化重合は、上記記載の方法とすることができる。

上記紙塗工用組成物中の上記共重合体ラテックスの含有量（共重合体ラテックスを構成する固形分の含有量である。）は、特に限定がなく、要求される性質に応じて種々の範囲とすることができる。上記共重合体ラテックスの含有量は、上記顔料を100質量部とした場合、好ましくは5～30質量部、更に好ましくは7～20質量部である。上記共重合体ラテックスの含有量を5質量部以上とすると、上記顔料を十分に接着することができ、また、30質量部以下とすると、不透明度、白色度、白紙光沢等を向上させることができる。

上記紙塗工用組成物は、更に湿潤剤を含有することができる。この湿潤剤を含有することにより、上記塗工原紙表面に対する上記紙塗工用組成物の濡れ性を向

上させ、良好な塗工状態とすることができる。上記湿潤剤としては、上記非接触型紙塗工用組成物の説明において例示したものを用いることができる。

5 上記紙塗工用組成物中における上記湿潤剤の含有量は特に限定がなく、要求される性質に応じて種々の範囲とすることができる。上記湿潤剤の含有量は、上記顔料を100質量部とした場合、通常、0.01～2質量部、好ましくは0.02～1質量部である。上記湿潤剤の含有量を0.01質量部以上とすることにより、上記紙塗工用組成物中の顔料と塗工原紙の馴染みを向上させることができ、パドリング現象が発生することを抑制することができる。また、上記湿潤剤の含有量を2質量部以下とすることにより、上記紙塗工用組成物が原紙へ沈み込むことを抑制され、良好な被覆状態を実現でき、得られる顔料塗工紙の強度を向上させることができる。

上記紙塗工用組成物は、上記顔料、共重合体ラテックス及び湿潤剤以外に上記非接触型紙塗工用組成物の説明において例示した成分を含有することができる。その含有量も上記の通りとすることができる。

15 上記紙塗工用組成物の固形分濃度は特に限定されず、紙塗工用組成物の構成成分、種類、性質に応じて種々の範囲とすることができるが、好ましくは50質量%以上、より好ましくは55質量%以上、更に好ましくは60質量%である。上記固形分濃度を50質量%以上とすることによって、塗工層のカバーリングを向上させ、面質に優れた顔料塗工紙を効率的に製造することができる。また、上記固形分濃度の上限として好ましくは70質量%以下、更に好ましくは67質量%以下である。かかる範囲とすることにより、カラー粘度の増加を抑制し、得られるカーテン膜を安定化することができる。

25 本発明の第2の塗工紙の製造方法では、上記紙塗工用組成物を、上記塗工原紙の表面に、非接触型塗工方法、好ましくはカーテン塗工方式により塗工する。この塗工は、上記塗工原紙の片面のみでもよく、両面に行ってもよい。また、本発明では、通常は、上記塗工前に下塗り塗工層を設けることなく、上記塗工原紙に直ちにカーテン塗工方式により塗工を行うことができるが、必要に応じて他の前処理を行ってもよい。更に上記カーテン塗工に用いる装置についても特に限定はなく、公知のカーテン塗工装置を用いて行うことができる。

上記カーテン塗工の条件についても特に限定はなく、必要に応じて種々の条件を設定した上で行うことができる。例えば、上記カーテン塗工の塗工速度は、通常、600～3000m/分、好ましくは600～2800m/分、より好ましくは800～2500m/分、更に好ましくは1000～2500m/分、特に
5 好ましくは1100～2300m/分である。上記塗工速度を600m/分以上とすると、適正なカーテンフロー量に達してカーテン切れの発生を抑制することができ、2800m/分以下とすると、パドリング現象の頻発を抑制することができる。

また、上記塗工量についても、得られる顔料塗工紙の性質や用いる紙塗工用組成物の物性等に応じて適宜調節することができる。塗工原紙片面に対する塗工量
10 (乾燥質量基準)としては、通常、0.1～50g/m²、好ましくは1～30g/m²、更に好ましくは3～25g/m²である。

上記塗工後、乾燥することにより、顔料塗工紙を得ることができる。ここで、得られた顔料塗工紙について、更に、スーパーカレンダー、マシンカレンダー、
15 ソフトニップカレンダー等のカレンダー処理を行い、平滑性をコントロールしてもよい。

本発明の塗工紙（顔料塗工紙）は、上記塗工紙の製造方法により得られる。本発明の塗工紙は、片面のみ塗工層を有するものでもよいし、両面に塗工層を有するものでもよい。本発明の塗工紙は、かかる構成を備えることにより、白紙面感
20 ムラ、印刷ムラ等がほとんどなく、更に、白紙光沢、印刷光沢に優れる。具体的には、後述する実施例記載の方法により評価される白紙光沢を60以上、好ましくは63以上とすることができる。更に、後述する実施例記載の方法により評価される印刷光沢を75以上、好ましくは77以上とすることができる。また、後述する実施例記載の方法により評価される不透明度を87以上、好ましくは90
25 以上とすることができる。更に、後述する実施例記載の方法により評価される白色度を80以上、好ましくは82以上とすることができる。また、後述する実施例記載の方法により評価されるドライピック強度及びウェットピック強度を3.5以上、好ましくは3.9以上、更に好ましくは4.2以上とすることができる。

発明を実施するための最良の形態

以下に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。尚、実施例及び比較例において、部及び%は特に断らない限り質量基準である。

5 1. 実施例 [I]

1-1. 共重合体ラテックスの製造

実施例 1-1

攪拌機を備え、温度調節の可能なオートクレーブ中に、水200部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、及び、過硫酸ナトリウム1部を仕込み、
10 次いで表1に示す1段目成分を一括で仕込み、60℃で1時間反応させた。その後、表1に示す2段目及び3段目成分を、10部/時間の速度で順に連続的に添加し重合を継続した。連続添加終了後も更に70℃で6時間反応させ、共重合体からなる粒子を含むラテックスL-1を得た。最終的な重合転化率は98%であった。得られた共重合体ラテックスL-1について、重合体粒子の平均粒子径、
15 トルエン不溶分及びガラス転移点を以下の方法で求めた。その結果を表1に示す。

(1) 平均粒子径

重合体粒子の平均粒子径は、コールター社製のサブミクロンアナライザー「モデルN4」を用い、常法により求めた。

20 (2) トルエン不溶分

共重合体ラテックスを水酸化ナトリウムによりpH8.0に調製した後、イソプロパノールで凝固し、この凝固物を蒸留水により洗浄、乾燥した。その後、所定量(約0.03g)の試料を所定量(100ml)のトルエンに、25℃で、
20 20時間浸漬した。次いで、この溶液を120メッシュの金網で濾過し、得られる残存固形分の質量を測定し、仕込み時(処理前)の全固形分に対する割合(%)
25 を求めた。

(3) ガラス転移点

得られた共重合体ラテックスを100℃で加熱し、20時間真空乾燥を行い、フィルムを作製した。この乾燥フィルムを測定試料とし、デュポン社製の示差走

査熱量計（DSC）を用いてASTM法に準じて測定した。

（４）高速流動性

得られた共重合体ラテックスについて、ハーキュレス型粘度計を用いて、6600rpm—ボブFの条件で、回転数対トルクの曲線を求めた。その曲線より、
5 6600rpmにおける見掛け粘度（mPa・s）を求め比較した。

実施例1—2～1—10

表1～表3に記載の原料を用い、実施例1—1と同様にして共重合体ラテックスL—2～L—10を製造した。最終的な重合転化率は98～99%であった。
得られたラテックスについて、上記と同様にして評価した。その結果を表1～表
10 3に併記した。

比較例1—1

攪拌機を備え、温度調節の可能なオートクレーブ中に、水200部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、過硫酸ナトリウム1部を仕込み、次いで表3に示す1段目成分を一括で仕込み、60℃で1時間反応させた。その後、
15 表3に示す2段目成分を10部／時間の速度で連続的に添加し重合を継続した。連続添加終了後も更に70℃で6時間反応させ、共重合体からなる粒子を含むラテックスL—11を得た。最終的な重合転化率は、98%であった。得られた共重合体ラテックスL—11について、上記と同様にして評価した。その結果を表3に併記した。

比較例1—2～1—5

表3～表4に記載の原料を用い、比較例1—1と同様にして共重合体ラテックスL—12～L—15を製造した。最終的な重合転化率は98～99%であった。
得られたラテックスについて、上記と同様にして評価した。その結果を表3～表4に併記した。

表 1

共重合体ラテックス 重合段階	実施例1-1					実施例1-2					実施例1-3					実施例1-4				
	L-1					L-2					L-3					L-4				
	1段	2段	3段	計		1段	2段	3段	計		1段	2段	3段	計		1段	2段	3段	計	
1, 3-ブタジエン	2	27	12	41		2	35	8	45		6	21	6	33		6	27	7	40	
スチレン	3	13	23	39		2.5	10	11	24		2	15	10	27		1	11	27	39	
アクリロニトリル		10		10			15	7	22		2	9	22	33		2	3	2	7	
メタクリル酸メチル	1.5		5	6.5		1.5		5	6.5				4	4		1	10		11	
アクリル酸	2			2		1.5			1.5			3		3			3		3	
フマル酸						1.5			1.5											
イタコン酸	1.5			1.5																
α -メチルスチレンダイマー	0.5	0.5	0.5	1.5		0.5	0.5	0.5	1.5		0.5	0.5	0.5	1.5				0.5	0.5	
t-ドデシルメルカプタン	0.2	0.3	0.2	0.7		0.2	0.3	0.2	0.7		0.2	0.3	0.2	0.7		0.1	0.7	0.3	1.1	
ドデシルベンゼンスルホン酸 ナトリウム	1.2	0.3	0.3	1.8		0.55	0.15	0.1	0.8		0.9	0.3	0.1	1.3		1.5	0.3	0.15	1.95	
平均粒子径 (nm)	70					125					100					55				
トルエン不溶分 (%)	92					70					85					93				
ガラス転移点 (°C)	-19					-25					0					-16				
高速流動性 (mPa·s)	12					19					15					10				

原料 (質量部)

特性

表 2

共重合体ブレンクス 重合段階	実施例1-5				実施例1-6				実施例1-7				実施例1-8			
	L-5				L-6				L-7				L-8			
	1段	2段	3段	計	1段	2段	3段	計	1段	2段	3段	計	1段	2段	3段	計
1, 3-ブタジエン	2	34	8	44	4	29	12	45	4	29	12	45	4	29	12	45
スチレン		10	22	32	2	15	9	26	2	15	9	26	2	15	9	26
アクリロニトリル	2	13		15	2	9	9	20	2	9	9	20	2	9	9	20
メタクリル酸メチル	2		5	7		3	3	6		3	3	6		3	3	6
アクリル酸		2		2	1.5			1.5	1.5			1.5	1.5			1.5
フマル酸																
イタコン酸		1		1	1.5			1.5	1.5			1.5	1.5			1.5
α -メチルスチレンダイマー																
ターピノール	0.5	0.3	0.3	1.1												
t-ドデシルメルカプタン	0.6	0.6	0.3	1.5	0.4	0.2	0.2	0.8	0.3	0.2	0.2	0.7	0.2	0.2	0.1	0.5
ドデシルベンゼンスルホン酸	0.5	0.2	0.1	0.8	1.3	0.4	0.2	1.9	1.0	0.3	0.3	1.6	0.9	0.3	0.1	1.3
ナトリウム																
平均粒子径 (nm)	130				60				80				100			
トルエン不溶分 (%)	65				85				86				84			
ガラス転移点 (°C)	-23				-24				-24				-24			
高速流動性 (mPa·s)	19				11				13				15			

特

性

表 3

共重合体ブテックス 重合段階	実施例1-9					実施例1-10					比較例1-1			比較例1-2		
	L-9					L-10					L-11			L-12		
	1段	2段	3段	計		1段	2段	3段	計		1段	2段	計	1段	2段	計
1,3-ブタジエン	4	29	12	45		4	29	12	45		2	44	46	2	39	41
スチレン	2	10	4	16		2	10	4	16		2	35	37	2	8	10
アクリロニトリル	2	14	14	30		2	14	14	30			2	2	11	32	43
メタクリル酸メチル		3	3	6			3	3	6		2	10	12	1	2	3
アクリル酸	1.5			1.5		1.5			1.5		2		2	2		2
フマル酸											1		1	1		1
イタコン酸	1.5			1.5		1.5			1.5							
α -メチルスチレンダイマー											0.5	0.5	1	0.1	0.1	0.2
ターピノレン																
t-ドデシルメルカプタン	0.4	0.2	0.2	0.8		0.3	0.3	0.2	0.8		0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.4
ドデシルベンゼンスルホン酸 ナトリウム	1.3	0.4	0.2	1.9		1.0	0.3	0.3	1.6		0.6	0.2	0.8	0.65	0.15	0.8
平均粒子径 (nm)	60					80					120			115		
トルエン不溶分 (%)	85					85					80			92		
ガラス転移点 (°C)	-4					-4					-25			-20		
高速流動性 (mPa·s)	11					13					19			18		

原料 (質量部)

特

性

表 4

	比較例1-3			比較例1-4			比較例1-5		
	L-13			L-14			L-15		
共重合体ラテックス	1段	2段	計	1段	2段	計	1段	2段	計
重合段階									
1, 3-ブタジエン	2	38	40	4	31	35	2	44	46
スチレン	2	3	5	4	38	42	2	14	16
アクリロニトリル	25	25	50	1	9	10		23	23
メタクリル酸メチル	2		2	1	9	10	2	10	12
アクリル酸	2		2	2		2	2		2
フマル酸	1		1	1		1	1		1
イタコン酸									
α -メチルスチレンダイマー	0.5	1.0	1.5	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5	1.0
ターピノレン									
t-ドデシルメルカプタン	0.2	0.5	0.7	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.4
ドデシルベンゼンスルホン酸 ナトリウム	0.9	0.25	1.15	0.3	0.1	0.4	0.2	0.05	0.25
平均粒子径 (nm)	100			160			185		
トルエン不溶分 (%)	88			85			80		
ガラス転移点 (°C)	-18			-6			-25		
高速流動性 (mPa・s)	16			25			32		
特 性									

1-2. 紙塗工用組成物の調製

上記実施例1-1~1-10及び比較例1-1~1-5で製造した共重合体ラテックスL-1~L-15と、下記成分(1)~(5)とを用いて、表5の処方により、カーテン塗工用でオフセット印刷用紙向けの紙塗工用組成物CP-1~CP-15を調製した。

- (1) カオリンクレー；商品名「ウルトラホワイト 90」、エンゲルハード社製。
- (2) 炭酸カルシウム；商品名「ファイマテック 90」、ファイマテック社製。
- (3) 分散剤；ポリアクリル酸系分散剤、商品名「アロン T-40」、東亜合成社製。
- (4) 水酸化ナトリウム；商品名「水酸化ナトリウム 1 級」、和光純薬社製。
- (5) 澱粉；商品名「MS 4600」、日本食品工業社製。

表5

紙塗工用組成物の構成	
カオリンクレー	70.0 部
炭酸カルシウム	30.0
分散剤	0.2
水酸化ナトリウム	0.1
澱粉	4.0
共重合体ラテックス（固形分）	13.0
全固形分濃度	45% *1

*1 水を加えて調整した。

1-3. 塗工紙の製造及び評価

上記で得た紙塗工用組成物 CP-1～CP-15 を用い、カーテンコーター及びスプレーによる塗工を実施し、各種評価を行った。

実施例 1-11

紙塗工用組成物 CP-1 を、塗工原紙（ 64 g/m^2 ）上に、塗工量が片面 $10.0 \pm 0.5 \text{ g/m}^2$ となるように、SMT 社製のラボカーテンコーターにより、塗工速度 30 m/分 で塗工し、 150°C の熱風乾燥機にて 20 秒間乾燥し、塗工紙（A1）を得た。その後、この塗工紙（A1）を温度 23°C 、湿度 50% の恒温恒湿槽に 1 昼夜放置した。次いで、線圧 100 kg/cm 、ロール温度 50°C の条件でスーパーカレンダー処理を 4 回行い、オフセット印刷用塗工紙を得た。得られたオフセット印刷用塗工紙について、ドライピック強度、ウェットピ

ック強度、印刷光沢、塗工紙の退色性及び製造時の操業性の評価を以下の方法により行った。その結果を表6に示す。

(1) ドライピック強度

5 R I印刷機（明製作所製）で印刷したときのピッキングの程度を肉眼で判定し、5段階で評価した。ピッキング現象の少ないものほど高得点とした。数値は測定回数6回の平均値で示した。

(2) ウェットピック強度

10 上記R I印刷機を用いて、塗工紙表面を吸水ロールで湿してから、R I印刷機で印刷したときのピッキングの程度を肉眼で判定し、5段階で評価した。ピッキング現象の少ないものほど高得点とした。数値は測定回数6回の平均値で示した。

(3) 印刷光沢

15 上記R I印刷機を用いて、オフセット用インキを塗工紙にベタ塗りした後、村上式光沢計により60度の角度で光沢度を測定した。

(4) 退色性

15 ギヤ老化試験機を用い、JAPAN TAPPI No. 21に基づき、塗工紙を退色させ、スガ試験器株式会社製 SMカラーコンピューターにより、試験前の塗工紙のY I値と試験後のY I値との差（ $\Delta Y I$ ）により退色性を評価した。

20 (5) 操業性

紙塗工用組成物からなる塗工液を、ラボカーテンコーターのヘッドを通して1時間循環させた。循環中、スリットを閉塞させたものを「×」、閉塞させなくても、スリットからの流れ、即ち、塗工液のカーテンが乱れたものを「△」、全く異常のないものを「○」とした。

25 次に、上記紙塗工用組成物CP-1を、粘度が100mPa・sとなるように希釈し、上記塗工原紙上に、塗工量が片面10.0±0.5g/m²となるようにスプレー塗工した。その後、カーテンコーターの場合と同様に150℃の熱風乾燥機にて20秒間乾燥し、塗工紙（A2）を得た。次いで、この塗工紙（A2）を温度23℃、湿度50%の恒温恒湿槽に1昼夜放置し、その後、線圧100

kg/cm, ロール温度 50℃の条件でスーパーカレンダー処理を 4 回行い、オフセット印刷用塗工紙を得た。得られたオフセット印刷用塗工紙について、上記と同様にして評価した。その結果を表 6 に併記した。

実施例 1-12~1-20 及び比較例 1-2~1-5

- 5 紙塗工用組成物 CP-2~CP-1.5 を用い、上記実施例 1-11 と同様にしてオフセット印刷用塗工紙を得た後、評価した。その結果を表 6 及び表 7 に併記した。

1-4. 実施例の効果

- 10 比較例 1-1 で製造された共重合体ラテックス L-11 は、シアン化ビニル化合物の使用量が 5 質量部未満の場合であり、この L-11 を用いて得られた紙塗工用組成物 CP-11 の塗工によって、塗工紙の塗工層への過度なインク吸収が生じた。その結果、明らかに印刷光沢が低く好ましくない (表 7 参照)。また、比較例 1-2 及び 1-3 で製造された共重合体ラテックス L-12 及び L-13
- 15 は、シアン化ビニル化合物の使用量が 40 質量部以上の場合であり、この L-12 及び L-13 を用いて得られた紙塗工用組成物 CP-12 及び CP-13 を塗工すると、塗工紙は、極度な耐水強度の低下を生じ、且つ、白色度の低下が著しく、退色性に劣る結果となっており好ましくない。

- 20 比較例 1-4 及び 1-5 で製造された共重合体ラテックスは、平均粒子径がいずれも 150 nm よりも大きい場合であり、高速流動性が優れないために、良好な操作性が得られなかった。また、塗工紙の塗工層への過度なインキ吸収が生じ、印刷光沢は良好ではなかった。

- 25 一方、表 1~表 3 に示した実施例 1-1~1-10 で製造された共重合体ラテックス L1~L10 は、本発明の目的を十分に達成している。即ち、高速流動性に優れるラテックスであるため、表 6~表 7 に示すように、各ラテックスを用いて得られた紙塗工用組成物 CP-1~CP-10 を用いた操作性も良好であり、ドライピック強度、ウェットピック強度及び印刷光沢に優れた塗工紙が得られたことを示している。

表 6

	実 施 例							
	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17	1-18
用いた紙塗工用組成物	CP-1	CP-2	CP-3	CP-4	CP-5	CP-6	CP-7	CP-8
カーデクターによる評価								
ドライビツク強度	4.8	4.5	4.5	5.0	4.5	5.0	4.8	4.6
ウェットビツク強度	4.8	4.3	4.3	5.0	4.1	4.8	4.6	4.4
印刷光沢 (%)	69	71	73	71	66	75	74	73
塗工紙の退色性(ΔYI)	3.9	4.8	6.2	3.5	4.4	4.7	4.8	4.6
操業性	○	○	○	○	○	○	○	○
スプレー塗工による評価								
ドライビツク強度	4.5	4.5	4.3	4.8	4.5	4.8	4.7	4.5
ウェットビツク強度	4.4	4.3	4.3	4.5	4.0	4.5	4.4	4.4
印刷光沢 (%)	67	68	69	69	65	73	72	71
塗工紙の退色性(ΔYI)	4.0	5.0	6.1	3.6	4.5	4.9	5.0	4.9
操業性	○	○	○	○	○	○	○	○

表 7

	実 施 例		比 較 例				
	1-19	1-20	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10
用いた紙塗工用組成物	CP-9	CP-10	CP-11	CP-12	CP-13	CP-14	CP-15
カーデニングによる評価							
ドライピック強度	4.8	4.7	4.0	4.0	3.5	3.5	3.3
ウェットピック強度	4.8	4.5	4.0	1.0	0.6	3.8	2.9
印刷光沢 (％)	76	75	55	73	74	63	64
塗工紙の退色性(ΔYI)	6.3	6.3	2.5	9.5	12.2	3.9	4.8
操業性	○	○	○	○	○	△	×
スプレー塗工による評価							
ドライピック強度	4.7	4.6	3.9	3.7	3.6	3.5	3.1
ウェットピック強度	4.5	4.4	3.9	0.8	0.4	3.6	2.5
印刷光沢 (％)	75	74	56	70	71	62	63
塗工紙の退色性(ΔYI)	6.5	6.4	2.6	9.8	12.6	4.0	5.1
操業性	○	○	○	○	○	△×	×

2. 実施例 [I I]

2-1. 共重合体ラテックスの製造

実施例 2-1

攪拌機を備え、温度調節の可能なオートクレーブ中に、水200部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、過硫酸カリウム1.0部、重亜硫酸ナトリウム0.5部、及び表8に示した1段目成分（共重合体部分〔P1〕）を形成

する単量体成分)、即ち、1, 3-ブタジエン25部、スチレン5部及びt-ブ
デシルメルカプタン0.2部を一括して仕込み、45℃で6時間反応させ、重合
転化率が70%以上であることを確認した(1段目の重合)。その後、表8に示
した2段目成分(共重合体部分[P2])を形成する単量体成分)を、7時間にわ
5 たって連続的に添加しながら60℃で重合を継続した。連続添加終了後も更に7
0℃で6時間反応させ(2段目の重合)、共重合体からなる粒子を含むラテックス
L-16を得た。最終的な重合転化率は99%であった。得られたラテックス
L-16について、重合体粒子の平均粒子径、ガラス転移点、トルエン不溶分、
共重合体部分[P1]の重量平均分子量及び粘着性を以下の方法で求めた。その
10 結果を表8に示す。

(1) 平均粒子径

重合体粒子の平均粒子径は、コールター社製のサブミクロンアナライザー「モ
デルN4」を用い、常法により求めた。

(2) ガラス転移点

15 上記実施例[I]に記載の方法で測定した。

(3) トルエン不溶分

上記実施例[I]に記載の方法で測定した。

(4) 重量平均分子量

上記実施例と同様にして、1段目成分を用いて共重合体部分[P1]の重合を
20 開始し、重合転化率が70%になった時点で、N,N-ジエチルヒドロキシルア
ミン0.1部を添加して重合を停止させた。その後、スチームストリッピングに
より未反応の単量体を除去した。次いで、冷却により常温とし、蒸留水を用いて
固形分含有量を25%に調製した。その後、生成した共重合体部分[P1]をイ
ソプロパノールで凝固した。この凝固物を洗浄、乾燥した後、0.3gをテトラ
25 ヒドロフラン(THF)50mlに溶解した。この溶液をメンブランフィルター
で濾過し、濾液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて、ポ
リスチレン換算の分子量を求めた。

(5) 粘着性

共重合体ラテックスを、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にNo. 18

ロッドにより塗布し、120℃で30秒間、乾燥し、10g/m²の皮膜を形成させた。その後、この皮膜と黒羅紗紙を合わせて、ベンチスーパーカレンダーにより線圧200kg/m、温度70℃の条件下で圧着した。次いで、両者を引きはがして、黒羅紗紙への重合体皮膜の転写の程度を、目視で5段階評価した。転写の少ないものほど高得点とした。数値は測定回数6回の平均値で示した。

実施例2-2～2-5

表8に記載の原料を用い、実施例2-1と同様にして共重合体ラテックスL-1.7～L-2.0を製造し、上記と同様にして評価した。最終的な重合転化率は98～99.5%であった。その結果を表8に併記した。

比較例2-1～2-4

表9に記載の原料を用い、上記実施例2-1と同様にして共重合体ラテックスL-2.1～L-2.4を製造し、上記と同様にして評価した。最終的な重合転化率は98～99%であった。その結果を表9に併記した。

2-2. 紙塗工用組成物の調製

上記実施例2-1～2-5及び比較例2-1～2-4で製造した共重合体ラテックスL-1.6～L-2.4と、上記実施例[I]で用いたカオリンクレー、炭酸カルシウム、分散剤、水酸化ナトリウム及び澱粉を用いて、上記表5の処方により、カーテン塗工用でオフセット印刷用紙向けの紙塗工用組成物CP-1.6～CP-2.4を調製した。

表 8

	実施例2-1			実施例2-2			実施例2-3			実施例2-4			実施例2-5		
	L-16			L-17			L-18			L-19			L-20		
共重合体ラテックス	1段	2段	計	1段	2段	計	1段	2段	計	1段	2段	計	1段	2段	計
重合段階															
1,3-ブタジエン	25	15	40	20	17	37	30	20	50	35	10	45	50	10	60
スチレン	5	27	32	10	20	30	15	8.5	23.5	5	18	23	5	10	15
アクリロニトリル		15	15	10		10	5	10	15	5	10	15	5	14	19
メタクリル酸メチル		10	10		20	20		7	7	5	10	15	10		10
アクリル酸		2	2		1	1		2	2	0.5	1.5	2		1	1
フマル酸					1	1									
イタコン酸		1	1		1	1		2.5	2.5					2	2
α -メチルスチレンダイマー		0.6	0.6	0.1	0.6	0.7		0.3	0.3	0.2	0.4	0.6	0.1	0.5	0.6
ターピノール							0.1	0.3	0.4						
t-ドデシルメルカプタン	0.2	0.3	0.5	0.2	0.4	0.6	0.2	0.3	0.5	0.3	0.3	0.6	0.3	0.4	0.7
平均粒子径 (nm)	125			120			130			130			115		
ガラス転移点 (°C)	-42			-18			-20			-32			-29		
	13			6			-8			2			-14		
トルエン不溶分 (%)	83			88			91			79			886		
共重合体部分[P1]の分子量	250,000			220,000			200,000			180,000			210,000		
粘性	4.5			4.5			4.0			4.5			4.0		

表 9

	比較例2-1			比較例2-2			比較例2-3			比較例2-4		
	L-21			L-22			L-23			L-24		
	1段	2段	計	1段	2段	計	1段	2段	計	1段	2段	計
共重合体ラテックス												
重合段階												
1,3-ブタジエン	50		50	40		40	35		35	30		30
スチレン	23.5		23.5	32		32	37		37	42		42
アクリロニトリル	15		15	15		15	15		15	15		15
メタクリル酸メチル	7		7	10		10	10		10	10		10
アクリル酸	2		2	2		2	2		2	2		2
フマル酸												
イタコン酸	2.5		2.5	1		1	1		1	1		1
α -メチルスチレンダイマー	0.3		0.3	0.6		0.6	0.6		0.6	0.6		0.6
ターピノール	0.4		0.4									
t-ブチルメチルカブタン	0.5		0.5	0.5		0.5	0.5		0.5	0.5		0.5
平均粒子径 (nm)	125			120			120			120		
ガラス転移点 (°C)	-18			-10			0			10		
トルエン不溶分 (%)	85			80			78			76		
共重合体部分[P1]の分子量	-			-			-			-		
粘着性	2.0			2.5			4.0			4.5		

2-3. 塗工紙の製造及び評価

上記で得た紙塗工用組成物CP-16~CP-24を用い、カーテンコーター

、スプレー、及びブレードコーターによる塗工を実施し、各種評価を行った。

実施例 2-6

紙塗工用組成物 CP-16 を、上記実施例 [I] に記載の塗工原紙上に、塗工
量が片面 $10.0 \pm 0.5 \text{ g/m}^2$ となるように、ラボカーテンコーターで塗工
し、 150°C の熱風乾燥機にて 20 秒間乾燥し、塗工紙 (B1) を得た。その後
、この塗工紙 (B1) を温度 23°C 、湿度 50% の恒温恒湿槽に 1 昼夜放置した
。次いで、線圧 100 kg/cm 、ロール温度 50°C の条件でスーパーカレンダー
ー処理を 4 回行い、オフセット印刷用塗工紙を得た。得られたオフセット印刷用
塗工紙について、ドライピック強度、ウェットピック強度、印刷光沢及び製造時
の操業性の評価を上記実施例 [I] に記載の方法により行った。その結果を表 1
0 に示す。

次に、上記紙塗工用組成物 CP-16 を、粘度が $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ となるよう
に希釈し、上記塗工原紙上に、塗工量が片面 $10.0 \pm 0.5 \text{ g/m}^2$ となるよ
うにスプレーで塗工した。その後、上記実施例 [I] に記載の方法により、塗工
紙 (B2) を得た。次いで、この塗工紙 (B2) を、上記カーテンコーターを用
いた場合と同様に処理し、オフセット印刷用塗工紙を得た。

得られたオフセット印刷用塗工紙について、上記と同様にして評価した。但し
、操業性に関しては、スプレー時にノズルの詰まりが生じないか、正常にスプレ
ーできるかを観察した。評価結果を表 10 に併記した。

実施例 2-7 ~ 2-10 及び比較例 2-5 ~ 2-8

上記で得た紙塗工用組成物 CP-17 ~ CP-24 を用いた以外は、上記実施
例 2-6 と同様にして塗工紙を製造し、上記と同様にして評価した。但し、実施
例 2-7、2-9、比較例 2-1 及び比較例 2-3 については、ブレード塗工に
よる評価も行った。ブレード塗工は、ラボ枚葉塗工機を用い、塗工速度 30 m/
分で行った。乾燥及びその後の処理は、カーテン塗工の場合と同様である。また
、操業性は、バックングロールへの汚れによって評価した。バックングロールの
汚れの評価は、前述の粘着性の評価から、過去、ブレード塗工において汚れのあ
ったラテックス、なかったラテックスの粘着性と比較して判定した。汚れが発生
すると推定されるものを「×」、汚れが発生しないと推定されるものを「○」

、その中間のものを「△」とした。評価結果を表10に併記した。

また、カーテンコーター及びブレードコーターにより得られたオフセット印刷
用塗工紙については、バーンアウト法による被覆性の評価も行った。その評価方
法は、以下の通りである。即ち、イソプロピルアルコール及び水を1：1に混合
した媒体に、塩化アンモニウムを溶解させ、濃度が2.5%である水溶液を調製
した。この水溶液を、塗工紙の表面に噴霧し、ギヤーオープンに入れ、200℃
で10分間放置し、白色度を測定した。白色度が高く、被覆性が良好なものを「
○」、白色度が低く被覆性がよくないものを「×」、その中間のものを「△」
をとした。

2-4. 実施例の効果

表10から、実施例2-6～2-10では、実施例2-1～2-5で製造した
共重合体ラテックスL-16～L-20を含む紙塗工用組成物CP16～CP-
20を用い、カーテン塗工及びスプレー塗工による製造によって、被覆性の高い
塗工紙が得られ、ドライピック強度、ウェットピック強度が大きく、印刷光沢発
現性が良好で、ラテックスの粘着性が低い塗工紙を得ることができた。また、製
造時の操業性が良好であった。尚、ブレード塗工による製造では、実施例2-7
及び2-9から明らかなように、上記紙塗工用組成物を用いても被覆性が十分で
はない。

一方、比較例2-5～2-8は、塗工方法によらず、ドライピック強度、ウェ
ットピック強度、印刷光沢及び操業性のいずれか、あるいは複数の項目が悪い結
果となっている。

表 10

	実 施 例						比 較 例			
	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11	2-5	2-6	2-7	2-8
用いた紙塗工用組成物	CP-16	CP-17	CP-18	CP-19	CP-20	CP-21	CP-22	CP-23	CP-24	CP-25
カーテンコーターによる評価										
ドライピック強度	4.0	4.0	4.5	4.5	5.0	4.5	4.0	2.0	1.0	1.0
ウェットピック強度	4.5	4.5	4.0	4.5	4.0	2.0	3.0	3.5	4.0	4.0
印刷光沢 (%)	71	71	67	69	67	57	61	61	59	59
被覆性	-	○	-	○	-	○	-	○	-	-
操作性	○	○	○	○	○	×	△	○	○	○
スプレー塗工による評価										
ドライピック強度	4.0	4.0	4.5	4.0	5.0	4.5	4.0	2.0	1.0	1.0
ウェットピック強度	4.5	4.0	4.0	4.5	4.0	1.5	2.5	4.0	4.0	4.0
印刷光沢 (%)	70	69	65	67	66	56	60	59	57	57
操作性	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○
ブレード塗工による評価										
ドライピック強度	-	4.5	-	5.0	-	5.0	-	3.5	-	-
ウェットピック強度	-	5.0	-	5.0	-	3.5	-	4.5	-	-
印刷光沢 (%)	-	73	-	71	-	68	-	69	-	-
被覆性	-	△	-	△	-	△	-	△	-	-
操作性	-	○	-	○	-	△	-	○	-	-

3. 実施例 [I I I]

3-1. 共重合体ラテックスの製造

製造例 3-1

5 攪拌機を備え、温度調節の可能なオートクレープ中に、水200部、過硫酸ナトリウム1部を仕込み、次いで、表11に示す「1段」の欄に示した各成分を一括で仕込み、60℃で1時間反応させた。その後、表11に示す「2段」の欄に示した各成分を10部/時間の速度で連続的に添加し重合を継続した。次いで、表11に示す「3段」の欄に示した各成分を10部/時間の速度で連続的に添加し、更に重合を行った。3段目成分の添加を終えた後は70℃で6時間反応させ、共重合体ラテックスL-2.5を得た。得られた共重合体ラテックスL-2.5について、重合体粒子の平均粒子径、トルエン不溶分及びガラス転移点を求めた。その結果を表11に示す。

10 尚、平均粒子径は、大塚電子社製のレーザー光散乱粒径測定器「LPA-3100 PAR-3」を用い、常法により求めた。また、ガラス転移点は、セイコー電子工業社製の示差走査型熱分析装置(DSC)「EXTAR6000」を用い、常法により求めた。

15 トルエン不溶分は、上記実施例[I]に記載の方法と同様にして測定した。

製造例 3-2~3-5

20 表11~表12に記載の成分を用い、製造例3-1と同様にして共重合体ラテックスL-2.6~L-2.9を製造した。各ラテックスの最終的な重合転化率は98%であった。得られたラテックスについて、上記と同様にして評価した。その結果を表11及び表12に併記した。

3-2. 紙塗工用組成物の調製

実施例 3-1

25 上記製造例3-1で得られた共重合体ラテックスL-2.5と、下記成分(1)~(6)とを用い、表13に示す処方により、顔料、ラテックス、粘度調節剤(増粘剤)、湿潤剤の順にコーレス型分散機に添加、混合し、紙塗工用組成物CP-2.5を得た。

(1) 微粒クレー(pcl); 商品名「アマゾンSD」、ブラジル カダム社製

。粒子径が $2\mu\text{m}$ 未満の成分が約90%以上含まれている。

(2) 高アスペクトクレー (p c 2) ; 商品名「センチュリーHC」、ブラジル
パラピグメント社製。粒子径が $2\mu\text{m}$ 未満の成分が約90%含まれている。

(3) 炭酸カルシウム ; 商品名「カーピタル90」、白石カルシウム社製。

5 (4) 中空重合体粒子 ; 商品名「AE851」、ジェイエスアール社製。中空重
合体粒子を含有するラテックスであり、表13及び表14中の配合量は固形分換
算である。

(5) 湿潤剤 ; 商品名「SN929S」、サンノブコ社製。

(6) 粘度調節剤 (増粘剤) ; 商品名「SN980」、サンノブコ社製。

10 上記紙塗工用組成物CP-25について、粘度、動的表面張力及び静的表面張
力を以下の方法で求めた。その結果を表13に併記した。

(a) 粘度

紙塗工用組成物を、 25°C に調整した水槽中で2時間調温し、温度が十分に一
定となったことを確認した後、TOKIMEC INC社製の粘度計 (商品名「
15 デジタルビスコメーター DV M-BII型」) を用い、60回転における見
かけ粘度を、測定開始から1分に測定した。

(b) 動的表面張力

クルス社製の動的表面張力計 (型式「BP-2」) を用い、表面寿命 30ms
~ 1000ms までの間を10点/decadeの間隔で測定し、得られた15
20 ~20点のデータをグラフ化し、このグラフに基づき最小二乗法で外推して表面
寿命 10ms における動的表面張力値を求めた。

(c) 静的表面張力

デュヌイ氏表面張力計を用い、 20°C で測定した。

実施例3-2~3-5及び比較例3-1~3-5

25 上記製造例3-2~3-5で得られた共重合体ラテックスL-26~L-29
と、上記成分(1)~(6)とを用い、表13及び表14に示す処方により、実
施例3-1と同様にして紙塗工用組成物CP-26~CP-34を得た。各組成
物の物性評価は、上記と同様にして行った。その結果を表13及び表14に併記
した。

表 11

共 重 合 体 ラ テ ッ ク ス															
L-25						L-26						L-27			
1段	2段	3段	計	1段	2段	3段	計	1段	2段	3段	計	1段	2段	3段	計
1, 3-ブタジエン	2	27	12	41	3	40	10	53	6	24	6	36			
アクリル酸	2	-	-	2	1.5	-	-	1.5	-	3	-	3			
フマル酸	-	-	-	0	1.5	-	-	1.5	-	-	-	0			
イタコン酸	1.5	-	-	1.5	-	-	-	0	-	-	-	0			
スチレン	3	13	23	39	2.5	7	10	19.5	2	15	20	37			
アクリロニトリル	-	10	-	10	-	15	3	18	2	9	9	20			
メタクリル酸メチル	1.5	-	5	6.5	1.5	-	5	6.5	-	-	4	4			
合計	10	50	40	100	10	62	28	100	6	27	6	100			
分子量調節剤1 (α -メチルスチレン・イマー)	0.5	0.5	0.5	1.5	0.5	0.5	0.2	1.2	0.5	0.5	-	1.0			
分子量調節剤2 (<i>t</i> -ブチルメルカプトン)	0.2	0.2	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2	0.1	0.2	0.5			
乳化剤 (トデシルベンゼン・スルホン酸ナトリウム)	0.3	0.1	0.1	0.5	0.5	0.1	0.1	0.7	1.0	0.1	0.1	1.2			
平均粒子径 (nm)	110				80				60						
トルエン不溶分 (%)	76				90				85						
ガラス転移点 (°C)	-19				-28				-3						
特 性															

表 12

		共重合体ラテックス									
		L-28					L-29				
		1段	2段	3段	計		1段	2段	3段	計	
原料 (質量部)	単量体	6	27	7	40		2	34	8	44	
	1,3-ブタジエン	-	3	-	3		-	2	-	2	
	アクリル酸	-	-	-	0		-	-	-	0	
	フマル酸	-	-	-	0		-	1	-	1	
	イタコン酸	1	11	18	30			10	21	31	
	スチレン	2	4	10	16		2	13		15	
	アクリロニトリル	1	10	-	11		2		5	7	
	メタクリル酸メチル	10	55	35	100		6	60	34	100	
	合計	-	-	0.5	0.5		0.5	1.0	0.5	2.0	
	分子量調節剤1 (α -メチルスチレンダイマー)	0.1	0.7	0.3	1.1		-	-	-	0	
特性	分子量調節剤2 (ϵ -トデシルメルカプタン)	0.4	0.1	0.1	0.6		0.2	0.1	0.1	0.4	
	乳化剤 (トデシルヘンセンソルボン酸ナトリウム)	100					130				
	平均粒子径 (nm)	83					95				
		トルエン不溶分 (%)									
		ガラス転移点 (°C)					-23				

3-3. 塗工紙の製造

上記で得た紙塗工用組成物CP-25~CP-34 (実施例3-1~3-5及び比較例3-1~3-5)を表13及び表14に記載の固形分濃度に調製し、IHI社製のパイロットカーテンコーターを用い、塗工原紙 (商品名「グラフォセツト」、三菱製紙販売社製) 上に、塗工量が $8.0 \pm 0.5 \text{ g/m}^2$ となるよう

に塗工し、塗工紙 (C) を得た。その際、塗工速度を 200 m/分刻みで徐々に上げていき、パドリングが発生しない最高速度を測定した。測定された最高塗工速度及び片面塗工量を表 13 及び表 14 に示した。

5 その後、各塗工紙 (C) を温度 23℃、湿度 50% の恒温恒湿槽に 1 昼夜放置した。次いで、線圧 100 kg/cm、ロール温度 50℃ の条件でスーパーカレンダー処理を 4 回行った。このカレンダー処理を行った後の各塗工紙について、以下に示す塗工欠点、ドライピック強度、ウェットピック強度、白紙光沢及び印刷光沢の評価を行った。その結果を表 13 及び表 14 に併記した。

(d) 塗工欠点 (バーンアウト法)

10 各塗工紙を、5% の塩化アンモニウム水溶液とイソプロパノールとを 50 : 50 の比率で混ぜた混合液に浸し、200℃ で 3 分間加熱して繊維を着色した。着色された各塗工紙の表面の 1ヶ所を無作為に選択し、この部分を光学顕微鏡で 50 倍に拡大して観察した。各視野において検出された塗工欠点を以下の「○」、「△」及び「×」の基準に従い評価した。

15 「○」・・・塗工欠点を見つけることができない。

「△」・・・直径 0.05 mm 以上の大きな塗工欠点を見つけることができた、及び/又は、直径 0.01 ~ 0.05 mm の比較的小さな塗工欠点が散見された。

20 「×」・・・直径 0.05 mm 以上の大きな塗工欠点が散見された、及び/又は、直径 0.01 ~ 0.05 mm の比較的小さな塗工欠点が多数見られた。

(e) ドライピック強度

25 明製作所製の R I - I I 印刷機を用い、ピッキング試験用インキを用いて印刷を行った際のピッキング (インキのタックにより塗工紙の表面が部分的に剥がされる現象) の程度を肉眼で下記 5 段階を基準 (その中間値まで) に評価した。した。測定は各塗工紙において 6 回行い、各印刷後における評価値の平均値を算出した。

1 ; 全くピッキングを生じていない。

2 ; ピッキングが散見される。

3 ; 顕著にピッキングが認められる (ピック面積は半分に達していない) 。

4 ; ピッキング面積が半分に達している。

5 ; 評価不能 (破れ等を生じたため) 。

(f) ウェットピック強度

5 明製作所製の R I - I 印刷機を用い、水で湿らせた布を巻いた 1 段目のロール (モルトンロール) で各塗工紙の表面を湿らせた後、ピッキング試験用インキの付いた 2 段目のロールで上記 (e) と同じ条件の印刷を行った。その後、上記 (e) と同じ基準でピッキングの程度を評価した。測定は各塗工紙において 6 回行い、各印刷後における評価値の平均値を算出した。

(g) 白紙光沢

10 未印刷の塗工紙の表面を、村上式光沢計により入射角 75 度及び反射角 75 度で光沢度を測定した。測定は 6 回行い、得られた光沢度から平均値を算出した。光沢度は数値が大きいほど良好である。

(h) 印刷光沢

15 上記 R I - I 印刷機を用い、塗工紙表面にオフセット用インクをベタ塗りした。得られた印刷用紙の表面の光沢度を、入射角 60 度及び反射角 60 度とした以外は上記 (g) と同様に測定した。測定は 6 回行い、得られた光沢度から平均値を算出した。光沢度は数値が大きいほど良好である。

3-4. 実施例の効果

20 表 13 及び表 14 の結果より、比較例 3-1 及び比較例 3-2 の各紙塗工用組成物は、粘度を大きくするために加えた粘度調節剤 (D) の配合量が実施例 3-1 よりも多いこと以外は、配合成分及び配合量は実施例 3-1 と同じである。しかし、比較例 3-1 の紙塗工用組成物の粘度は 2200 mPa・s であり、比較例 3-2 の紙塗工用組成物の粘度は 1600 mPa・s であり、いずれも 1500 mPa・s を超えている。このため、比較例 3-1 では、塗工速度が 200 m/分を超えるとパドリングが発生し、また、比較例 3-2 において 1400 m/分を超えるとパドリングが発生した。また、最高塗工速度で得られた塗工紙には塗工欠点もそれぞれ確認され、ドライピック強度は実施例 3-1 の 33~76%、ウェットピック強度は実施例 3-1 の 58~77% といずれも劣っていること

25

が分かる。また、印刷光沢は比較的良好であるものの、白紙光沢は実施例 3-1 の 79%と劣っていることが分かる。

比較例 3-3 の紙塗工用組成物は、粘度を小さくするために粘度調節剤 (D) を配合していないこと以外は、配合成分及び配合量は実施例 3-1 と同じである。
5 。しかし、比較例 3-3 の紙塗工用組成物の粘度は 40 mPa・s であり、50 mPa・s 未満であるため、塗工速度が 300 m/分を超えるとパドリングが発生した。また、最高塗工速度で得られた塗工紙に、塗工欠点は認められず、ウェットピック強度は比較的良好であったものの、ドライピック強度は実施例 3-1 の 22%と劣っている。また、白紙光沢は実施例 3-1 の 74%、印刷光沢は実施例 3-1 の 86%と劣っていることが分かる。
10

比較例 3-4 の紙塗工用組成物は、動的表面張力を大きくするために湿潤剤 (C) を含有しないこと以外は、配合成分及び配合量は実施例 3-1 と同じである。
15 。しかし、比較例 3-4 の紙塗工用組成物の動的表面張力は 68 mN/m であり、65 mN/m を超えるため、塗工速度が 800 m/分を超えるとパドリングが発生した。また、最高塗工速度で得られた塗工紙は、各強度は良好であり、印刷光沢も良好であるものの、白紙光沢は実施例 3-1 の 80%と劣っている。また、塗工欠点が認められた。

比較例 3-5 の紙塗工用組成物は、動的表面張力を小さくするために湿潤剤 (C) を過度に配合していること以外は、配合成分及び配合量は実施例 3-1 と同じである。しかし、比較例 3-5 の紙塗工用組成物の動的表面張力は 20 mN/m であり、25 mN/m 未満であるため、塗工速度が 400 m/分を超えるとパドリングが発生した。また、最高塗工速度で得られた塗工紙は、ドライピック強度は良好であるものの、ウェットピック強度が 70%と劣っている。更に、白紙光沢は実施例 3-1 の 80%、印刷光沢は実施例 3-1 の 89%と劣っている。
20 また、塗工欠点も認められた。
25

これらの比較例 3-1~3-5 に対して、実施例 3-1 の紙塗工用組成物では、粘度及び動的表面張力値が本発明の範囲内にあるために、固形分濃度が 60%と高濃度であっても、パドリングを生じることなく 2100 m/分の高速においても塗工を行うことができた。また、最高塗工速度で得られた塗工紙には塗工欠

点は認められず、ドライピック強度が4.6、ウェットピック強度が4.3、白紙光沢が63及び印刷光沢が77.6といずれも優れた値であった。

また、実施例3-2では、1800m/分の高速塗工を行うことができ、最高塗工速度で得られた塗工紙には塗工欠点は認められず、ドライピック強度が4.4、ウェットピック強度が3.9、白紙光沢が68.5及び印刷光沢が76.5といずれも優れた値であった。

更に、実施例3-3では、2000m/分の高速塗工を行うことができ、最高塗工速度で得られた塗工紙には塗工欠点は認められず、ドライピック強度が4.0、ウェットピック強度が4.8、白紙光沢が62.8及び印刷光沢が79.2といずれも優れた値であった。

また、実施例3-4では、1800m/分の高速塗工を行うことができ、最高塗工速度で得られた塗工紙には塗工欠点は認められず、ドライピック強度が4.5、ウェットピック強度が4.0、白紙光沢が64.5及び印刷光沢が80.4といずれも優れた値であった。

更に、実施例3-5では、2100m/分の高速塗工を行うことができ、最高塗工速度で得られた塗工紙には塗工欠点は認められず、ドライピック強度が3.9、ウェットピック強度が4.1、白紙光沢が71.2及び印刷光沢が83.3といずれも優れた値であった。

即ち、各物性が本発明の範囲内にある実施例3-1～3-5は、1800～2100m/分という高速塗工を行うことができ、この高速塗工においても塗工欠点を生じることなく、各種特性をバランス良く備えた塗工紙を製造できることが分かる。

表 13

			実 施 例					
			3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	
			CP-25	CP-26	CP-27	CP-28	CP-29	
塗 工 用 組 成 物	配 合 割 合 (質 量 部)	顔 料	微粒クレー (pc1)	50	35	20	50	50
			高アスペクトクレー (pc2)	50	35	55	15	45
			炭酸カルシウム	-	30	25	35	-
			中空重合体粒子	-	-	-	-	5
			合計	100	100	100	100	100
			(pc1)/(pc2)	1	1	0.36	3.3	1.1
	物 性	共重合体ラテックス (固形分換算配合量)	L-25	L-26	L-27	L-28	L-29	
			12	12	12	13	13	
		湿潤剤	0.5	0.05	0.2	0.8	0.5	
		粘度調節剤	0.5	0.1	0.3	0.8	0.02	
		粘度 (mPa・s)	700	950	550	80	200	
		動的表面張力 (mN/m)	35	55	45	30	36	
		静的表面張力 (mN/m)	28	45	35	22	28	
固形分濃度 (%)	60	65	62	54	60			
塗工性	最高塗工速度 (m/分)	2100	1800	2000	1800	2100		
	片面塗工量 (g/m ²)	10	14	10	12	8		
塗工紙評価	塗工欠点	○	○	○	○	○		
	ドライピック強度	4.6	4.4	4.0	4.5	3.9		
	ウェットピック強度	4.3	3.9	4.8	4.0	4.1		
	白紙光沢	63	68.5	62.8	64.5	71.2		
	印刷光沢	77.6	76.5	79.2	80.4	83.3		

表 14

				比 較 例				
				3-1	3-2	3-3	3-4	3-5
				CP-30	CP-31	CP-32	CP-33	CP-34
塗 工 用 組 成 物	配 合 割 合 （ 質 量 部 ）	顔 料	微粒クレー（pc1）	50	50	50	50	50
			高アスペクトクレー（pc2）	50	50	50	50	50
			炭酸カルシウム	—	—	—	—	—
			中空重合体粒子	—	—	—	—	—
			合計	100	100	100	100	100
			(pc1)/(pc2)	1	1	1	1	1
		共重合体ラテックス （固形分換算配合量）		L-25	L-25	L-25	L-25	L-25
				12	12	12	12	12
		湿潤剤		0.5	0.5	0.5	—	3.0
		粘度調節剤		3.0	1.5	—	0.5	0.5
	物 性	粘度（mPa・s）		* 2200	* 1600	* 40	750	750
		動的表面張力（mN/m）		40	38	38	* 68	* 20
		静的表面張力（mN/m）		28	28	28	50	20
		固形分濃度（%）		60	60	60	60	60
塗工性			最高塗工速度（m/分）	200	1400	300	800	400
			片面塗工量（g/m ² ）	10	10	10	10	10
塗工紙評価			塗工欠点	×	△	○	△	×
			ドライピック強度	1.5	3.5	1.0	4.2	4.0
			ウェットピック強度	2.5	3.3	3.7	4.4	3.0
			白紙光沢	49.8	51.1	46.5	50.7	50.3
			印刷光沢	71.9	72.4	66.8	73.2	68.8

4. 実施例 [I V]

4-1. 共重合体ラテックスの製造

製造例 4-1

5 攪拌機を備え、温度調節の可能なオートクレーブ中に、水 200 部及び過硫酸
ナトリウム 1 部を仕込み、次いで表 15 に示す 1 段目成分を一括で仕込み、60
℃で 1 時間反応させた。その後、表 15 に示す 2 段目成分を 10 部/時間の速度
で連続的に、更に 3 段目成分を同じ速度で連続的に添加し、重合を行った。連続
10 添加終了後も更に 70℃で 6 時間反応させ、共重合体ラテックス L-30 を得た。
最終的な重合転化率は 98% であった。得られた共重合体ラテックス L-30
について、重合体粒子の平均粒子径、トルエン不溶分及びガラス転移点を、上記
実施例 [I I I] に記載の方法と同様にして求めた。その結果を表 15 に示す。

製造例 4-2 ~ 4-5

表 15 ~ 表 16 に記載の原料を用い、製造例 4-1 と同様にして共重合体ラテ
15 ックス L-31 ~ L-34 を製造し、上記と同様にして評価した。その結果を表
15 ~ 表 16 に併記した。

表 15

		共 重 合 体 ラ テ ッ ク ス												
		L-30				L-31				L-32				
		1段	2段	3段	計	1段	2段	3段	計	1段	2段	3段	計	
原 料 (質 量 部)	単 量 体	1, 3-ブタジエン	2	27	12	41	3	40	10	53	6	24	6	36
		アクリル酸	2			2	1.5			1.5		3		3
		フマル酸				0	1.5			1.5				0
		イタコン酸	1.5			1.5				0				0
		スチレン	3	13	23	39	2.5	7	10	19.5	2	15	20	37
		アクリロニトリル		10		10		15	3	18	2	9	5	16
		メタクリル酸メチル	1.5		5	6.5	1.5		5	6.5			4	4
		合計	10	50	40	100	10	62	28	100	10	51	35	96
		α -メチルスチレンダイマー	0.5	0.5	0.5	1.5	0.5	0.5	0.2	1.2	0.5	0.5		1
		トードデシルメルカプタン	0.2	0.2	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2	0.1	0.2	0.5
特 性		ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.3	0.1	0.1	0.5	0.5	0.1	0.1	0.7	1	0.1	0.1	1.2
		平均粒子径 (nm)		110				80				60		
		トルエン不溶分 (%)		76				90				85		
		ガラス転移点 (°C)		-19				-28				-3		

表 16

		共重合体ラテックス									
		L-33					L-34				
		1段	2段	3段	計		1段	2段	3段	計	
原 料 (質量部)	単 量 体	6	27	7	40		2	34	8	44	
	1, 3-ブタジエン		3		3			2		2	
	アクリル酸				0					0	
	フマル酸				0						
	イタコン酸				0			1		1	
	スチレン	1	11	18	30			10	21	31	
	アクリロニトリル	2	4	10	16		2	13		15	
	メタクリル酸メチル	1	10		11		2		5	7	
	合計	10	55	35	100		6	60	34	100	
	α-メチルスチレンダイマー			0.5	0.5		0.5	1	0.5	2	
特 性	その他	0.1	0.7	0.3	1.1					0	
	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.4	0.1	0.1	0.6		0.2	0.1	0.1	0.4	
	平均粒子径 (nm)	100					130				
	トルエン不溶分 (%)	83					95				
		-16					-23				

4-2. 紙塗工用組成物の調製

上記製造例4-1～4-5で得た共重合体ラテックスL-30～L-34と、上記実施例 [I I I] で用いた微粒クレー、高アスペクトクレー、炭酸カルシウム、中空重合体粒子、造粘剤及び湿潤剤を用いて、表17の処方により、カーテン塗工用の紙塗工用組成物CP-35～CP-44を調製した。

表 17

		紙 塗 工 用 組 成 物									
共重合体ラテックス (質量部)	種類	CP-35	CP-36	CP-37	CP-38	CP-39	CP-40	CP-41	CP-42	CP-43	CP-44
		L-30	L-31	L-32	L-33	L-34	L-30	L-30	L-30	L-30	L-30
顔料 (質量部)	共重合体(固形分)	12	12	12	13	13	14	12	12	12	12
	微粒クレー	50	35	20	50	50	40	50	50	50	50
	高アスペクトクレー	50	35	55	15	45	40	50	50	50	50
	炭酸カルシウム	-	30	25	35	-	10	-	-	-	-
	中空重合体粒子	-	-	-	-	5	10	-	-	-	-
その他 (質量部)	増粘剤	0.15	0.3	0.05	0.1	0.15	0.2	0.15	0.15	0.15	0.15
	湿潤剤	0.8	0.03	0.2	0.1	0.2	0.2	0.8	0.8	0.8	0.8

4-3. 塗工紙の製造及び評価

上記で得た紙塗工用組成物CP-35~CP-44を用い、10種類の塗工原紙に対し、パイロットカーテンコーターによる塗工を実施し、各種評価を行った。尚、塗工原紙として、市販非塗工紙である原紙No. 1~5及び市販塗工紙である原紙No. 6~10を用意した。

上記原紙No. 1~10について、Zygo社製の光干渉型非接触3次元表面粗さ計「NewView200」を用いて表面平滑性を測定し、空間周波数25 (1/mm)以下の周波数領域の中心線平均粗さRa1及び空間周波数25 (1/mm)以上の周波数領域の中心線平均粗さRa2を求めた。測定条件は、対物レンズ：2.5倍、照射レンズ：2倍、測定エリア：1.45mm×1.08mm、積算回数：3回である。また、解析は、上記装置に付属している解析ソフト(MetroPro Ver. 7.6.1)により高速フーリエ変換を行い、Ra1及びRa2を求めた。各原紙について、上記測定条件で異なる10点を測定し、解析を行い、それぞれ平均値としてRa1及びRa2を算出した。この結果を表18に示す。

実施例4-1~4-6及び比較例4-1~4-4

上記紙塗工用組成物CP-35~CP-44を表18に記載の固形分濃度に調製し、パイロットカーテンコーターを用い、上記原紙No. 1~10上に塗工し、顔料塗工紙(D)を得た。その際、塗工速度を200m/min刻みで徐々に上げていき、パドリングが発生しない最高速度を「塗工可能最高速度(m/分)」とした。その結果を表18に併記した。

その後、上記塗工可能最高速度で得られた顔料塗工紙(D)を温度23℃、湿度50%の恒温恒湿槽に1昼夜放置した。次いで、線圧100kg/cm、ロール温度50℃の条件でスーパーカレンダー処理を4回行った。得られた顔料塗工紙について、以下に示す塗工欠点、ドライピック強度、ウェットピック強度、白紙光沢、印刷光沢、不透明度及び白色度の性能評価を行った。その結果を表18に併記した。

(1) 塗工欠点

各顔料塗工紙を、バーンアウト法により2%塩化アンモニウム水溶液に浸し、

200℃で3分間加熱して繊維を着色したものを光学顕微鏡50倍で観察し、塗工欠点の状態を観察した。表18において、「○」は塗工欠点がなかったことを意味し、「×」は塗工欠点が生じていたことを意味する。

(2) 不透明度

5 白色度計を用いてグリーンフィルターで測定するハンター比色により評価した。数値の大きい方が良好である。

(3) 白色度

白色度計を用いてブルーフィルターで測定するハンター比色により評価した。数値の大きい方が良好である。

10 尚、ドライピック強度、ウェットピック強度、白紙光沢及び印刷光沢の評価方法は、上記実施例【III】と同様である。

4-4. 実施例の効果

15 表18に示すように、上記Ra1が本発明の範囲外である比較例4-1及び4-2では、塗工速度が2000m/分となるまでパドリング現象は発生しなかったが、得られた顔料塗工紙には塗工欠点が非常に多かった。そのため、実施例4-1～4-6の顔料塗工紙と比較して、白紙光沢及び印刷光沢が発現せず劣っている。また、上記Ra2が本発明の範囲外である比較例4-3及び4-4は、実施例4-1～4-6と比較して、塗工可能最高速度が著しく低く、塗工速度を高くすると、パドリング現象が発生して塗工ができないことが分かる。また、塗工原紙へのアンカー効果が発揮できないことから、実施例4-1～4-6で得られた顔料塗工紙と比較して、ドライピック強度が弱く劣っていることが分かる。

20 これに対し、上記Ra1及び上記Ra2が本発明の範囲内である実施例4-1～4-6は、塗工速度及び塗工液の固形分濃度が高い場合でも、塗工中にパドリング現象は発生しないことが分かる。また、実施例4-1～4-6で得られた顔料塗工紙は、比較例4-1～4-4で得られた顔料塗工紙と比較して、塗工欠点もなく、ドライピック強度、ウェットピック強度、白紙光沢、印刷光沢、不透明度及び白色度がバランスよく良好で優れていた。

表 18

		実 施 例						比 較 例			
		4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-1	4-2	4-3	4-4
塗工原紙	原紙No	No. 1	No. 2	No. 3	No. 6	No. 7	No. 8	No. 4	No. 5	No. 9	No. 10
	粗さRa1 (μm)	1.3	1.1	0.9	1.3	0.8	0.7	3.5	3.2	0.5	1.0
	粗さRa2 (μm)	1.2	0.9	1.0	1.1	0.8	0.6	2.0	1.3	0.15	0.1
紙塗工用組成物	種類	CP-35	CP-36	CP-37	CP-38	CP-39	CP-40	CP-41	CP-42	CP-43	CP-44
	カラー固形分 (質量%)	60	56	65	62	60	58	60	60	60	60
片面塗工量	(g/m^2)	10	15	10	12	8	6	10	10	10	10
	塗工可能最高速度 ($\text{m}/\text{分}$)	2200	2100	1600	1400	1600	1200	2000	2000	400	400
塗工紙評価結果	塗工欠点	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○
	ドライビツク強度	4.8	4.6	4.2	4.7	4.1	4.0	4.4	4.2	1.5	1.8
	ウェットビツク強度	4.4	4.0	4.8	4.2	4.3	4.2	4.1	3.9	4.2	4.2
	白紙光沢	65.2	66.8	63.9	66.1	70.1	73.2	55.2	53.2	64.2	61.0
	印刷光沢	78.3	77.2	79.0	81.1	82.0	80.1	66.2	63.4	75.4	73.2
	不透明度	92.2	92.0	91.9	92.0	91.7	92.9	90.1	91.1	90.9	89.8
	白色度	82.1	84.2	83.1	83.2	86.5	87.9	81.2	80.3	80.5	81.1

産業状の利用可能性

本発明の共重合体ラテックスは、紙塗工用組成物とした場合に、カーテンコーター、スプレー等の非接触型の塗工方法に好適であるため、紙業分野、印刷分野等において広く用いることができる。従って、得られる塗工紙は、高速オフセット印刷用紙等のオフセット印刷用紙、グラビア印刷用紙、凸版印刷用紙、インクジェット紙、電子写真用紙、美術書用紙、雑誌表紙用紙、書籍の口絵用紙、ポスター用紙、カタログ用紙、カレンダー用紙、パンフレット用紙、雑誌本文用紙、雑誌カラーページ用紙、チラシ用紙、絵葉書用紙、カード用紙等に用いることができる。

請求の範囲

1. 脂肪族共役ジエン系単量体 (a) 23~58質量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体 (b) 0.1~7質量%、シアン化ビニル化合物 (c) 5~40質量%並びに上記単量体 (a)、(b) 及び (c) と共重合可能な他の単量体 (d) 0~71.9質量% (但し、単量体 (a)、(b)、(c) 及び (d) の合計量は100質量%である。) からなる単量体を乳化重合して得られる共重合体ラテックスであって、該ラテックスに含まれる重合体粒子の平均粒子径が50nm~150nmであることを特徴とする非接触型塗工用共重合体ラテックス。

2. 脂肪族共役ジエン系単量体 (a) 20~80質量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体 (b) 0.5~10質量%及びこれら単量体と共重合可能な他の単量体 (d) 20~79.5質量% (但し、単量体 (a)、(b) 及び (d) の合計量は100質量%である。) からなる単量体を共重合して得られる共重合体ラテックスであって、共重合体が-100~50℃の範囲に少なくとも2つのガラス転移点を有し、且つ、示差走査熱量計によって得られる示差熱量曲線において、転移領域の最低温度T1と最高温度T2との差ΔTが5℃以上であることを特徴とする非接触型塗工用共重合体ラテックス。

3. 上記共重合体は、〔P1〕脂肪族共役ジエン系単量体 (a1) 25~100質量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体 (b1) 0~10質量%並びに上記単量体 (a1) 及び (b1) と共重合可能な他の単量体 (d1) 0~75質量% (但し、単量体 (a1)、(b1) 及び (d1) の合計量は100質量%である。) からなる単量体 (m1) を重合して得られ、且つ、ガラス転移点が-100~0℃の範囲にある共重合体部分と、〔P2〕脂肪族共役ジエン系単量体 (a2) 10~60質量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体 (b2) 0.5~30質量%並びに上記単量体 (a2) 及び (b2) と共重合可能な他の単量体 (d2) 10~89.5質量% (但し、単量体 (a2)、(b2) 及び (d2) の合計量は100質量%である。) からなる単量体 (m2) を重合して得られ、且つ、ガラス転移点が-20~50℃の範囲にある共重合体部分と、からなる請求項2に記載の非接触型塗工用共重合体ラテックス。

4. 粘度が $50 \sim 1500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、且つ、表面寿命 10 ms における動的表面張力値が $25 \sim 65 \text{ mN/m}$ であることを特徴とする非接触型紙塗工用組成物。

5. 更に、粒子径が $2 \mu\text{m}$ 未満の成分を $95 \sim 99$ 質量%含有する微粒クレーと、
5 粒子径が $2 \mu\text{m}$ 未満の成分を $80 \sim 89$ 質量%含有する高アスペクトクレーとを含み、上記微粒クレー及び上記高アスペクトクレーの含有割合が $1/3 \sim 5/1$ であり、且つ、全体を 100 質量%とした場合に、上記微粒クレー及び上記高アスペクトクレーを合計で 40 質量%以上含有する顔料と、共重合体ラテックスと、
10 湿潤剤とを含有し、該顔料全量を 100 質量部とした場合に、該共重合体ラテックスの固形分含有量は $5 \sim 30$ 質量部、且つ、上記湿潤剤の含有量は $0.01 \sim 2$ 質量部である請求項4に記載の非接触型紙塗工用組成物。

6. 上記共重合体ラテックスは、脂肪族共役ジエン系単量体(a) $30 \sim 60$ 質量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体(b) $0.1 \sim 7$ 質量%並びに上記単量体(a)及び(b)と共重合可能な他の単量体(d) $33 \sim 69.9$ 質量%
15 (但し、単量体(a)、(b)及び(d)の合計量は 100 質量%である。)を乳化重合して得られたものである請求項5に記載の非接触型紙塗工用組成物。

7. 非接触塗工法により、請求項1乃至3のいずれかに記載の非接触型塗工用共重合体ラテックスを含む非接触型紙塗工用組成物、又は、請求項4乃至6のいずれかに記載の非接触型紙塗工用組成物を、塗工原紙の表面に塗工速度 $600 \sim 2$
20 800 m/分 で塗工する塗工工程と、塗膜を乾燥させる乾燥工程とを備えることを特徴とする塗工紙の製造方法。

8. 塗工原紙の表面に、非接触塗工法により、顔料を含む非接触型紙塗工用組成物を塗工する工程を備える塗工紙の製造方法であって、

上記塗工原紙は、空間周波数 25 ($1/\text{mm}$) 以下の周波数領域の中心線平均粗さが $3 \mu\text{m}$ 以下であり、且つ、空間周波数 25 ($1/\text{mm}$) 以上の周波数領域の中心線平均粗さが $0.2 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする塗工紙の製造方法。
25

9. 塗工速度が $600 \sim 2800 \text{ m/分}$ である請求項8に記載の塗工紙の製造方法。

10. 上記非接触型紙塗工用組成物は、更に共重合体ラテックスと、湿潤剤とを

含有し、上記顔料全量を100質量部とした場合、上記共重合体ラテックスの固形分含有量は5～30質量部、上記湿潤剤の含有量は0.01～2質量部である請求項8又は9に記載の塗工紙の製造方法。

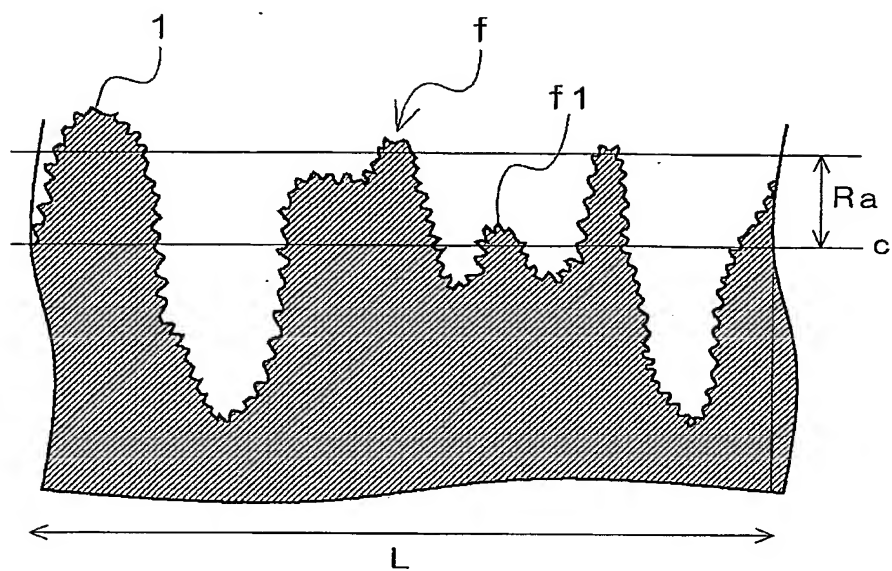
- 5 11. 上記顔料は、粒子径が2 μ m未満の成分を95～99質量%含有する微粒クレーと、粒子径が2 μ m未満の成分を80～89質量%含有する高アスペクトクレーと、その他の顔料とからなり、

10 上記微粒クレー及び上記高アスペクトクレーの含有割合が1/3～5/1であり、且つ、上記顔料全体を100質量%とした場合に、上記その他の顔料の含有量が60質量%以下である請求項8乃至10のいずれかに記載の塗工紙の製造方法。

12. 上記非接触塗工法は、カーテン塗工及びスプレー塗工から選ばれる方法である請求項7乃至11のいずれかに記載の塗工紙の製造方法。

13. 請求項7乃至12のいずれかに記載の製造方法により得られたことを特徴とする塗工紙。

第1図



2 / 2

第2図

